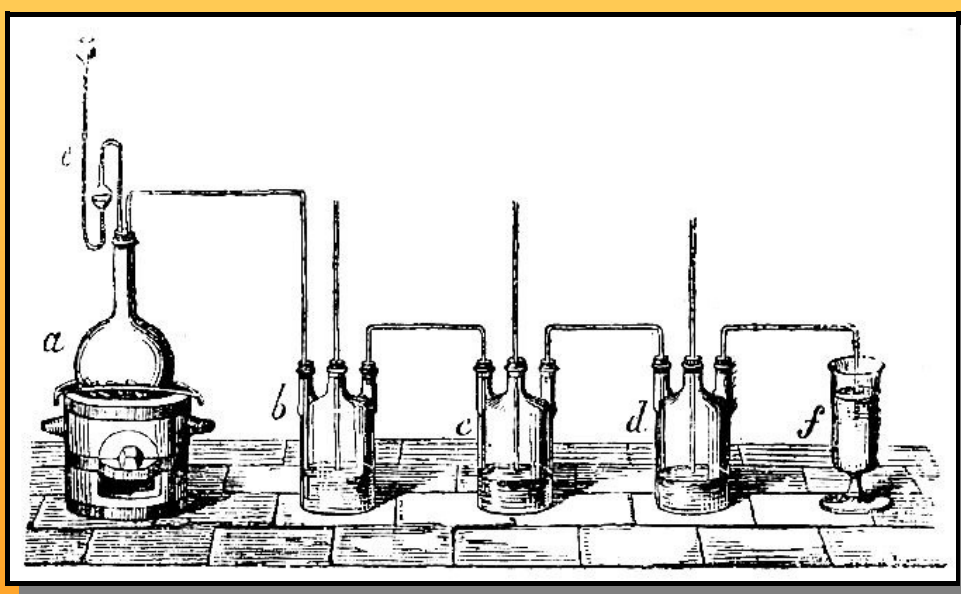


# *Guide de chimie pratique sérieuse, mais amusante.*

*pour les chimistes amateurs,  
mais aussi pour les professeurs de lycée...*



Marc HALLET



***Guide de chimie pratique sérieuse,  
mais amusante.***

***pour les chimistes amateurs,  
mais aussi pour les professeurs de lycée...***

**Marc HALLET**

Cet ouvrage est diffusé gratuitement  
pour le bénéfice intellectuel du plus grand nombre.  
L'auteur conserve néanmoins ses droits d'auteur.

Liège - Belgique  
- Chez l'auteur -  
Février 2016

# TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION.....	3
- AVERTISSEMENTS PREALABLES.....	6
- 1. LE MATERIEL.....	8
- 1.1. Agencement du local ou des locaux	
- 1.2. Quelques accessoires utiles	
- 1.2.1. Les tuyaux	
- 1.2.2. Les appareils de chauffage	
- 1.2.3. Emballage des réactions	
- 1.2.4. Les agitateurs	
- 1.2.5. L'épiradiateur	
- 1.2.6. La verrerie	
- 1.2.7. Quelques flacons particuliers	
- 1.2.8. La réfrigération	
- 2. UN PEU DE PEDAGOGIE.....	16
2.1. Cinq expériences démonstratives	
2.2. Pseudo-alchimie	
- 3. LA PREPARATION DES GAZ.....	19
- 3.1. Appareils continus	
- 3.2. Les divers modes de préparation des gaz	
- 3.3. Le matériel à utiliser	
- 4. QUELQUES AUTRES PREPARATIONS UTILES.....	28
Préparer $\text{HNO}_3$ fumant - Mélange $\text{H}_2\text{SO}_4$ + alcool(s) - Nitrate mercurieux - Nitrate mercurique -	
Mélange sulfochromique - Acide chromique - Potasse alcoolique - Chaux sodée - Sulfate ferreux	
- Sulfure de sodium ou d'ammonium - Préparation du cuivre - Chlorure de cuivre I et II -	
Carbonate de cuivre et chlorure de cuivre II - Chlorure d'étain (stanneux et stannique) -	
Sulfocarbonate (thiocarbonate) de potassium ou sodium - Sulfocarbonate d'ammonium -	
Sulfocyanure (sulfocyanate ou thiocyanate) de sodium	
- 5. COMBUSTION D'UN GAZ.....	33
- 6. MELANGES DE GAZ.....	34
- 7. BARBOTAGE D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE.....	36
7.1. Air ou oxygène	
7.2. $\text{Cl}_2$ et $\text{Br}_2$	
7.3. $\text{HCl}$	
7.4. $\text{SO}_2$	
7.5. $\text{CO}$	
7.6. $\text{CO}_2$	
7.7. $\text{H}_2\text{S}$	
7.8. $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$	
7.9. $\text{C}_2\text{H}_2$	
7.10. $\text{NH}_3$	

- 8. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UNE SUBSTANCE SOLIDE.....	47
8.1. Réactions avec l'air ou l'oxygène	
8.2. Réactions avec les halogènes	
8.3. HCl	
8.4. SO <sub>2</sub>	
8.5. NH <sub>3</sub>	
8.6. CO et CO <sub>2</sub>	
8.7. H <sub>2</sub> S	
8.8. NO <sub>2</sub>	
8.9. Combustion dans H <sub>2</sub> O en vapeur	
8.10. Combustion dans des vapeurs d'acétone ou d'alcool	
- 9. REFRIGERATION DE GAZ.....	54
- 10. REACTIONS A FROID (LIQUIDES+SOLIDES ET LIQUIDES+LIQUIDES). ....	55
- 10.1. Les réactifs	
- 10.1.1. Diffusion, osmose et tension superficielle	
- 10.2. Quelques réactifs simples ou fréquents	
- 10.3. Réactifs spécifiques divers	
- 10.4. Réactifs moins spécifiques	
- 10.5. Réactions avec des métaux ou des métalloïdes	
- 10.6. Obtenir des précipités ou des changements de couleur	
- 10.6.1. Réactions avec des halogènes et halogénures	
- 10.6.2. Réactions avec des sels minéraux	
- 10.6.3. Réactions avec l'acide nitrique fumant	
- 10.7. Réactions simples avec des substances organiques	
- 10.8. Quelques expériences particulières	
- 10.9. Réactions spectaculaires	
- 10.10. Sources de feu ou explosions	
- 11. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES. ....	87
- 12. REACTIONS A CHAUD AVEC AU MOINS UN LIQUIDE. ....	88
- 12.1. Réactions avec des métaux ou des métalloïdes	
- 12.2. Réactions avec des non-métaux	
- 12.3. Réactions avec des halogènes/halogénures	
- 12.4. Réactions avec des sels minéraux	
- 12.5. Réactions avec des substances organiques	
- 13. DISTILLATIONS ET AUTRES OPERATIONS SEMBLABLES. ....	98
- 13.1. Les extractions	
- 13.2. Les essences	
- 13.3. Les distillations simples	
- 13.4. Mélanges avec alcools	
- 13.5. Mélanges sans alcools	
- 13.6. Préparation du chlorure de chromyle et ses réactions	
- 14. CHAUFFAGE DE SOLIDES. ....	102
- 14.1. Métaux et non métaux	
- 14.2. Substances minérales diverses	
- 14.3. Substances organiques diverses	
- 15. ELECTROLYSES.....	107
- 16. DEUX EXPERIENCES DE PHYSIQUE.....	106
- 17. QUELQUES ASTUCES UTILES. ....	109
- 18. TABLEAU DE PRES DE 120 EXPERIENCES ANALYTIQUES. ....	110
- CONCLUSION.....	112

## INTRODUCTION

Rien n'est plus frustrant, pour un professeur de chimie devant ses jeunes élèves ou pour un chimiste débutant ou amateur, que de rater une expérience après avoir, pourtant, respecté les données trouvées dans un livre de chimie qui paraissait bien fait. Soit l'expérience ne marche pas, soit elle se déroule d'une manière tout-à-fait imprévue qui peut parfois déboucher sur un emballement soudain, voire même... une explosion !

Dans un tel cas, on est amené à se poser la question : où est l'erreur ?

J'ai pratiqué la chimie, en amateur, pendant plus d'un demi siècle, cherchant sans cesse, dans de nombreux ouvrages, des descriptifs aussi précis que possible d'expériences simples ou complexes. A force de comparer les descriptifs d'une même expérience ou de découvrir ici et là de précieuses remarques sur des points particuliers touchant certaines expériences, j'ai pu constater, à mon grand étonnement, à quel point les auteurs de la plupart des ouvrages de chimie manquent totalement de précision quand il s'agit de décrire par le menu la réalisation pratique de certaines expériences. J'ai vu, par exemple, des cas où l'on avait complètement oublié de dire qu'il fallait chauffer pour que l'expérience réussisse. Mais j'ai également rencontré des cas où le descriptif même de l'expérience semblait démontrer qu'elle n'était qu'une vue théorique des choses, absolument irréaliste. Ainsi, par exemple, en page 128 de son ouvrage *"700 expériences de cours de chimie"* (Paris, Presses Universitaires de France, 1962) où il prétendait expliquer des expériences aisément réalisables et démonstratives, Paul Remy-Genneté a dit qu'il suffit de verser un lait de chaux dans un flacon de chlore puis d'agiter pour voir la couleur du chlore disparaître et constater que le vase fait ventouse sur la paume de la main. Il a continué en disant qu'il suffit alors d'ajouter un peu de HCl pour voir reparaître la couleur du chlore. Or, s'il n'est déjà pas facile, dans un amphithéâtre, de montrer la couleur du chlore dans un vase, prétendre qu'elle reparaît en versant un peu d'acide dans le liquide relève du rêve. En effet, la quantité de chlore dans le vase est si faible au départ que si l'on verse de l'acide dans le liquide celui-ci attaquera aussi la chaux et formera du  $\text{CO}_2$  qui, mélangé au chlore, rendra celui-ci encore moins visible. C'est un cas typique d'exagération involontaire causée probablement par le fait que l'auteur a mélangé dans son esprit deux expériences bien différentes, la seconde consistant à verser de l'acide sur une grande quantité de chlorure de chaux solide ou dilué mélangé à un peu d'eau. Dans le même genre de choses, je dois signaler le très intéressant article que Josette Fournier signa concernant l'expérience de Lavoisier visant à découvrir la composition de l'air. Cet article, que l'on peut aisément trouver sur internet, montre que de nombreux chimistes célèbres, en relatant cette expérience décisive, se sont à ce point écartés de la réalité qu'on peut conclure qu'ils n'ont eux-mêmes jamais réalisé cette manipulation et qu'ils ont simplement mal recopié ce que d'autres avaient écrit avant eux. Hélas, ce que Madame Fournier a montré à propos de cette expérience semble vrai pour une foule d'autres...

C'est donc à force de rencontrer des imprécisions et des inexactitudes chez les meilleurs auteurs que s'est imposée à moi, dans un premier temps, l'idée de réaliser mon propre carnet de notes.

Obligés de faire des économies sur le matériel pédagogique et soucieux de respecter des

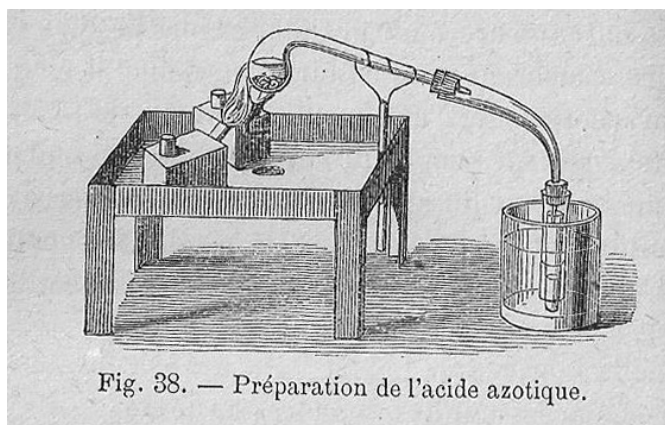
consignes visant à éliminer au maximum les risques expérimentaux, les professeurs de lycées ont peu à peu réduit le nombre des expériences faites en classe et se contentent désormais d'effectuer quelques manipulations si peu spectaculaires qu'elles ne provoquent aucun enthousiasme de la part des élèves. Beaucoup d'entre eux voient de plus en plus la chimie comme une science abstraite tandis qu'un petit nombre d'autres se tournent vers Internet et YouTube pour y glaner quelques informations disparates au départ desquelles ils tentent parfois d'effectuer eux-mêmes des expériences captivantes qui leur sont généralement expliquées par des gens qui ne sont eux-mêmes que des débutants peu expérimentés. On devine sans peine les risques d'une telle démarche.

C'est en pensant à ces enseignants et à leurs élèves que je me suis rendu compte que mon carnet de notes pourrait leur être utile si je le réécrivais sous une forme particulière qui tiendrait compte de divers impératifs pédagogiques et pratiques plutôt que des théories chimiques elles-mêmes.

La chimie a un côté fascinant, tant d'un point de vue scientifique que purement esthétique. Proposer de belles expériences, parfois même spectaculaires, est le mieux qu'un professeur puisse faire pour susciter l'engouement de ses élèves pour une science qui a, par ailleurs, des aspects mathématiques que beaucoup de gens peuvent trouver rébarbatifs. La chimie peut donc émerveiller ses adeptes ; mais elle peut aussi les handicaper à vie ou détruire leurs biens ! D'où l'importance d'insister, auprès des praticiens, sur certains dangers et sur des erreurs à ne pas commettre. Mon intention, en conséquence, n'est pas de proposer un manuel supplémentaire de chimie à l'usage des lycées ou des débutants ; mais bien une sorte de guide pratique, d'un genre nouveau, dans lequel les expériences sont groupées par types de manipulations plutôt qu'à l'accoutumée par types de substances. La théorie est ici réduite au minimum, seul les aspects pratiques et pédagogiques étant pris en compte et mis en évidence. Les pédagogues pourront puiser ici des expériences très visuelles et démonstratives au départ desquelles ils pourront ensuite enseigner les théories qu'il leur plaira. Quant aux débutants, ils trouveront de quoi s'amuser sans trop de risques tout en découvrant et en apprenant une multitude de choses.

Au fil de mes lectures, certains auteurs m'ont évidemment impressionné plus que d'autres par leur savoir-faire évident au niveau expérimental. L'un d'entre eux fut, par exemple, le professeur Deluc qui créa jadis un "laboratoire portatif" composé de tout le nécessaire pour réaliser une multitude d'expériences pédagogiquement déterminantes. Ce grand pédagogue, complètement oublié aujourd'hui, utilisait des "trucs" pratiques qui paraissaient totalement ignorés de ses éminents confrères. En voici un exemple...

Lorsqu'il s'agit de fabriquer, en laboratoire, de l'acide nitrique, on est confronté à d'abondants dégagements de gaz toxiques. Or, rares sont les lycées ou les petits laboratoires équipés de hottes puissantes et coûteuses seules capables d'extraire de tels gaz sans se corroder rapidement. Le professeur Deluc proposait dans ce cas un système extrêmement ingénieux que voici :



On le voit, l'acide s'écoulait dans une éprouvette flottant sur une cuve à eau et prisonnière d'un tube en verre ouvert par le bas et fermé en haut. Les gaz qui s'échappaient en même temps que le liquide s'écoulait étaient ainsi contraints d'entrer en contact avec l'eau du tube et de la repousser tout en s'y dissolvant, ce qui leur faisait perdre aussitôt leur toxicité. Pour supprimer tout danger lors de cette expérience, il suffit en conséquence d'actualiser le descriptif schématique ci-dessus qui est parfaitement transposable à un matériel moderne.

On pourrait s'étonner que je cite en exemple un auteur dont l'ouvrage principal, *La chimie pour*



*tous*, parut en 1880. En effet, depuis lors, le matériel chimique et les connaissances ont fait de sérieux progrès. Certes. Mais c'est pourtant en se reportant à ces ouvrages fondamentaux qu'on peut apprendre certains "trucs" et certaines techniques de base qui sont hélas trop rarement décrits désormais dans les ouvrages modernes.

Sur le dessin ci-dessus, on peut en effet encore noter d'autres innovations intéressantes du professeur Deluc. Je veux parler des fils métalliques torsadés qui maintenaient ses appareils. Là encore, il y a de précieux enseignements à tirer pour des amateurs qui ne disposent pas toujours d'un matériel sophistiqué comportant, entre autres choses, un bon nombre de pinces et des statif solides professionnels.

Avant d'en terminer avec cette courte introduction, je dois ajouter que, par bienveillance, j'aurais pu joindre au présent ouvrage une liste de substances à ne surtout pas mélanger entre elles. Cependant, il m'est apparu qu'en agissant ainsi, je pourrais donner à certains esprits mal tournés des idées pour réaliser des expériences "spectaculaires" dont ils ne sortiraient pas nécessairement indemnes. J'ai donc préféré renoncer à cela et me contenter d'une simple mise en garde (surtout réservée aux amateurs) : **ne faites rien d'autre que ce qui est décrit ici et surtout n'improvisez jamais des mélanges ou des réactions** ! La chimie est une science exacte qui mérite qu'on s'y consacre avec beaucoup de sérieux ; ce n'est pas un art que chacun peut explorer à sa guise en mélangeant n'importe quoi n'importe comment...

#### DISSOLUTIONS ET SOLUTIONS : UNE MISE AU POINT

La chimie exige un vocabulaire précis. Or, deux termes sont souvent confondus : "dissolution" et "solution."

Il faut donc d'emblée préciser que la dissolution est un processus alors qu'une solution est un liquide formé d'un solvant (souvent de l'eau) et d'une substance solide qui s'y trouve dissoute de manière homogène.

## AVERTISSEMENTS PREALABLES

Le présent ouvrage n'est en rien un ouvrage de chimie conventionnel puisque ses chapitres, comme le contenu de ceux-ci, ne suivent ni la logique imposée par les traités ou les cours de chimie classiques, ni les programmes scolaires.

Il s'agit plutôt d'un simple catalogue d'expériences, classées en fonction de modalités essentiellement PRATIQUES. Pour ce classement, il a été tenu compte en premier lieu de la complexité du matériel à employer puis, en second lieu, de la disponibilité de certaines substances plutôt que d'autres dans des laboratoires amateurs ou scolaires. Bien sûr, des chimistes professionnels pourront contester les choix de ces substances, estimant que certaines d'entre elles n'ont pas leur place en dehors de leurs laboratoire ou de certaines industries. Je leur répondrai par avance que rien n'est parfois plus dangereux que d'interdire certaines choses, car le désir de braver une interdiction rend parfois bien plus imprudent que le soucis de manipuler des choses que l'on sait, dès le départ, dangereuses.

Au fil des siècles, la chimie a connu une évolution formidable dans la terminologie s'appliquant aux substances chimiques. A des termes du langage commun qui servirent parfois longtemps à désigner certaines substances chimiques les spécialistes ont peu à peu substitués d'autres termes s'appuyant sur des classifications de plus en plus complexes. Ce fut parfois un progrès utile ; mais pas toujours. Ainsi, par exemple, lorsqu'on parle d'acide acétique on est certes moins précis, scientifiquement parlant, que si on parle d'acide éthanoïque ; mais on comprends tout de même mieux l'origine et les applications de cette substance. De même, est-il vraiment nécessaire de parler de dichlore, de dibrome et de diiode (un mot aux intonations chaotiques) pour désigner par un nouveau terme des choses dont tout le monde comprenait déjà auparavant ce qu'elles étaient ? Chacun voulant y mettre son grain de sel et apporter ses propres améliorations au système, on a vu des substances être désignées par toute une série d'appellations différentes ou, pire, une même appellation a pu désigner des substances complètement différentes. La palme à ce propos semble revenir à la "magnésie." Pour le sportif, elle désigne un carbonate de magnésium spécifique dont il s'enduit les mains pour les assécher. Les pharmaciens ont de leur côté parlé de "magnésie lourde" et de "magnésie légère" selon qu'ils désignaient les deux variétés de carbonate de magnésium. Et les mêmes ont également parlé, d'une part, de "magnésie calcinée" pour désigner l'oxyde de magnésium employé en thérapeutique et, d'autre part, de "lait de magnésie" pour désigner la suspension d'hydroxyde de magnésium employée comme antiacide ou laxatif. De quoi y perdre son latin de cuisine pharmaceutique !

En conséquence, j'ai choisi de m'en tenir à des appellation courantes. Le chimiste chevronné traduira aisément, s'il le juge nécessaire, dans les termes qui lui conviendront au mieux.

Peu satisfait par certains termes, j'ai cherché à les éviter et à les remplacer par d'autres, qui paraîtront moins équivoques ou étonnants à des lecteurs peu familiarisés encore avec certains usages modernes. Et j'ai, d'autre part, éliminé des termes dépassés ou inadaptés. C'est ainsi que j'ai préféré parler de "liquide" plutôt que de "liqueur" ou de "bécher" plutôt que de vase de Berlin. J'ai également évité de dire d'une substance qu'elle attaquait ou était attaquée par une autre. Si, en chimie moderne, on

considère qu'un métal attaque un acide, c'est une notion qui peut perturber un débutant qui voit que c'est le métal qui disparaît peu à peu et qui, en conséquence, semble être attaqué par l'acide. Il sera toujours temps à un bon professeur de relever la chose chez un de ses élèves et de la corriger. On apprend et on retient d'ailleurs parfois mieux ainsi !

J'ai dit que le présent ouvrage s'adressait, entre autres, à des chimistes amateurs. Cela ne signifie pas des gens complètement débutants en la matière. Si ces derniers pouvaient trouver dans les pages à venir des idées expérimentales, ils risqueraient quand même, sans un certain bagage, de n'être pas assez attentifs à certains détails importants et de courir en conséquence à diverses catastrophes. **Les débutants doivent donc comprendre que la chimie n'est pas un jeu et qu'on ne s'y lance pas sans quelques connaissances de base.**

# 1. LE MATERIEL

Le chimiste amateur ou l'enseignant doivent autant que possible disposer d'une certaine quantité d'accessoires à propos desquels je vais dire quelques mots. On pourrait dire à ce propos que rien n'est vraiment jamais indispensable mais que rien non plus n'est jamais vraiment inutile. C'est à chacun de faire selon ce qu'il estime lui être nécessaire tout en tenant compte du budget disponible.

## 1.1. AGENCEMENT DU LOCAL OU DES LOCAUX

Le local où auront lieu les expériences chimiques doit être d'une surface telle qu'il permette de s'y mouvoir à l'aise. Une zone de travail étriquée provoque en effet souvent des renversements de flacons et de produits. Le matériel et les produits doivent être stockés dans des armoires solides, bien fixées aux murs et pouvant être fermées de telle manière que même un tremblement de terre ne puisse précipiter sur le sol le matériel et les produits. On évitera donc autant que possible de placer des produits chimiques sur de simples rayonnages ou, si on en place, on veillera à ce que ces produits-là ne puissent causer de graves accidents en cas de chute et de rupture du flacon. Donc, jamais d'acides concentrés ou de solvants inflammables sur de hautes étagères ! En outre, les produits ne doivent pas être tous stockés au même endroit, toujours pour éviter des réactions entre eux en cas de bris des flacons. Le même type de précaution doit être adopté pour des flacons contenant des substances hautement inflammables ou explosives. Tout cela relève certes du simple bon sens, mais il est bon de rappeler parfois ces règles élémentaires. Le bon sens indique encore que la température du local de stockage doit être fraîche plutôt qu'agréable et que celle du local d'expérimentation doit être agréable, sans plus. J'ajouterai que les quantités de produits stockés doivent toujours être en proportion des nécessités réelles. S'il n'y a aucun inconvénient à stocker de grandes quantités d'eau déminéralisée, il serait par contre absurde et dangereux de stocker de grandes quantités de matières inflammables, explosives ou même simplement très corrosives.

Les locaux doivent être correctement aérés pour éviter toute accumulation lente de vapeurs explosives ou toxiques. Quant au local où s'effectuent les expériences, il doit pouvoir être fortement aéré ou vidé de ses occupants en très peu de temps. A défaut de disposer d'une hotte professionnelle à l'épreuve des produits corrosifs, on peut, en utilisant un tube souple, diriger les émanations du dernier flacon d'une expérience à l'entrée d'un ventilateur puissant aspirant l'air intérieur du local directement vers l'extérieur. On choisira un appareil doté d'un moteur robuste compte tenu qu'il devra parfois aspirer des vapeurs susceptibles de ronger certains métaux. L'évacuation peut également se faire sans ventilation, mais à la condition stricte que le tuyau d'échappement des gaz ou vapeurs soit éloigné d'une zone de passage pour les humains ou les animaux. Pour autant que possible, on fera cependant en sorte que les gaz résultant d'une réaction puissent barboter dans une solution neutralisante avant que le surplus soit rejeté à l'air libre.

## 1.2. QUELQUES ACCESSOIRES UTILES

Plutôt que d'utiliser un ensemble de statifs métalliques qui ne sont jamais vraiment totalement stables, il vaut mieux s'équiper, au départ, d'une grille formée par des barres métalliques rondes fixées entre elles par des noix de serrage, les barres verticales étant quant à elles fixées dans des pieds métalliques vissés directement sur le plan de travail. Les pieds et les noix de serrage des barres seront achetés auprès d'équipementiers professionnels spécialisés soit dans le matériel de chimie soit dans certains types de rayonnages ou vitrines de magasins. Les barres métalliques rondes pourront être en acier inoxydable, en duralumin ou simplement en aluminium poli, lequel, à la longue, se recouvre d'une couche d'oxyde très résistante. On les trouvera également chez des équipementiers spécialisés ou tout simplement, pour les barres en aluminium, dans des magasins de bricolage. Il faut éviter les barres en acier qui rouillent très rapidement ou les tuyaux en cuivre qui s'oxydent vite. A cette grille de base, qui supportera tous les types de montages, on pourra joindre, parfois, l'un ou l'autre statif métallique indépendant doté d'une lourde base triangulaire ou, mieux, rectangulaire. La grille rigide ici décrite est parfois remplacée par une autre, transportable, fixée sur deux lourds statifs placés aux deux extrémités du montage. Le bon sens indique, cette fois, de ne réaliser ainsi qu'une grille d'encombrement moyen.

Pour fixer la verrerie et certains appareils, on utilisera toutes sortes de pinces, d'anneaux et de plateaux spécialement conçus à cet effet et maintenus par des noix de serrage diverses elles-mêmes solidement fixées à la grille ou aux statifs. Ces derniers accessoires pourront être achetés dans le commerce spécialisé, sur des sites réservés au matériel d'occasion ou même sur des brocantes.

Il est un dernier accessoire précieux dont il est bon de posséder au moins un exemplaire : c'est un "boy", à savoir un élévateur métallique pouvant être ajusté précisément en hauteur à l'aide d'une molette. Ci-contre, on peut en voir un d'une taille suffisante pour accueillir un chauffe-ballon de 1L (le ballon visible sur la photo a précisément cette contenance). Le "boy" peut servir à soutenir un montage ou une partie d'un montage. Il est plus généralement utilisé pour soutenir des équipements de chauffage et en particulier des bains de sable ou d'huile. Il permet en effet, en le faisant descendre, d'isoler très rapidement un flacon de l'appareil qui lui transmet des calories. Cela peut s'avérer très utile en cas d'emballement d'une réaction. Malheureusement, le "boy" reste un appareil très coûteux. Les moins onéreux ne sont hélas pas nécessairement à recommander car ils sont parfois fragiles et peuvent présenter de petits problèmes mécaniques qui se traduisent par une instabilité ou un déplacement saccadé. Le "boy" ci-contre est de fabrication suisse, ce qui est un gage d'excellence mécanique.

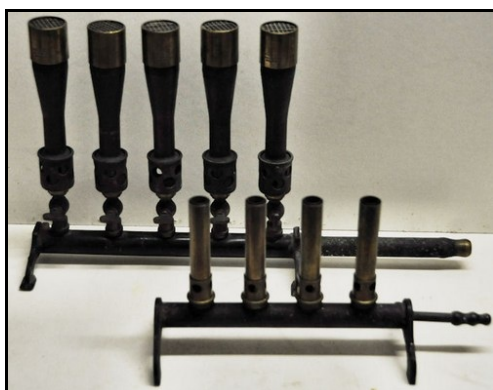


### 1.2.1. LES TUYAUX

Comme il n'est pas toujours possible de relier entre eux des appareils par des tuyaux entièrement en verre, on utilise fréquemment des tuyaux souples de matières diverses. Jadis on utilisait beaucoup des tuyaux de caoutchouc rouge (dit caoutchouc anglais). Désormais on utilise plutôt les tuyaux en PVC, en silicone translucide ou en téflon. Ils ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Bien que très résistants, les tuyaux en PVC clair réagissent à certaines substances en noircissant ou en dégageant une substance huileuse. La chaleur d'une réaction peut parfois les faire se ramollir et dilater au point qu'ils peuvent alors se détacher de l'embout auquel ils étaient jusque-là raccordés, ce qui peut présenter de sérieux dangers. Les tuyaux de silicone qui résistent mieux à la chaleur et à la déformation peuvent, quant à eux, devenir cassants ou se fendiller, soit à la longue, soit même pendant une réaction. Il faudra toujours bien les examiner en tirant un peu dessus avant chaque expérience et rester attentif à leur bon maintien durant tout le temps qu'ils seront utilisés. On évitera en tout cas d'y faire passer du chlore, leur préférant dans ce cas les tuyaux en PVC. Les tuyaux en téflon restent malheureusement d'un coût relativement élevé et ne sont guère disponibles que chez les équipementiers spécialisés. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, ils n'ont pas que des avantages et vieillissent également.

En fait, le propre des tuyaux, c'est qu'ils vieillissent tous plus ou moins vite en fonction de l'usage qui en est fait. On ne peut donc les utiliser qu'un nombre limité de fois. En outre, il faut tenir compte qu'à l'occasion de certaines expériences, des dépôts de matières diverses s'y forment. Cet encrassement doit être évité car il peut être à la source de réactions imprévues qui peuvent à tout le moins fausser le résultat de certaines expériences.

### 1.2.2. LES APPAREILS DE CHAUFFAGE



Une rampe de 4 becs Bunsen et une rampe de 5 becs Mecker



Bec Mecker droit et bec cintré

Trois appareils de chauffage classiques, au gaz, sont le bec Bunsen (dans ses nombreuses variantes), le bec Mecker (davantage adapté au chauffage des creusets) et la rampe de becs Bunsen ou Mecker qui sert à chauffer des tubes réfractaires ou autres sur d'assez grandes longueurs (10 à 20 cms). Tous ces appareils doivent évidemment fonctionner avec le type de gaz pour lequel ils ont été prévus. Le bec Bunsen de la société camping gaz mérite d'être signalé car il est aisément transportable du fait qu'il fonctionne grâce à une cartouche de gaz remplaçable. Un chalumeau portatif à gaz muni d'un bec fin et large (dit papillon) peut être très utile pour plier des tubes en verre Pyrex ou Duran de diamètre assez modeste. On trouve désormais de tels chalumeaux, pour un prix raisonnable, dans les magasins de bricolage. Dans les mêmes magasins ou au rayon camping de certaines grandes surfaces on peut également trouver à très bas prix de petits réchauds à gaz portatifs très efficaces dotés d'un allumage piezzo-électrique et qui fonctionnent au moyen de cartouches de gaz aisément remplaçables.

En ce qui concerne les bec Bunsen ou Mecker, il peut être plus avantageux, bien souvent, d'utiliser des versions "cintrées", c'est-à-dire des becs qui, au lieu d'être disposés en hauteur, sont disposés en longueur et courbés à leur extrémité. Nettement moins fréquents que les becs classiques, ils sont surtout avantageux pour les gains de place obtenus dans des montages en hauteur, comme certaines distillations. La photo ci-contre illustre bien le gain de place en hauteur qui peut être réalisé en utilisant un bec cintré plutôt qu'un bec classique.

Un problème fréquemment rencontré avec le chauffage au gaz est celui qui consiste à chauffer un récipient en verre d'une manière aussi uniforme que possible. Les éprouvettes mises à part, il ne faut en effet jamais porter la flamme directement sur un récipient en verre, fut-il fait d'un excellent verre de type Pyrex ou Duran. Le matériel de laboratoire classique comporte à cet effet deux types d'accessoires de forme généralement carrée : soit des grilles métalliques simples, soit des grilles

métalliques dont le centre a été recouvert d'une couche en céramique. La seconde diffuse la chaleur bien davantage que la première et elle est surtout employée lorsque le chauffage doit être lent. Ces grilles conviennent aux récipients dont la base est plane, comme l'erlenmeyer ou le ballon à fond plat. Mais que faire pour un ballon à fond rond ? Je conseille d'utiliser des grilles en acier inox beaucoup plus fines que celles que livre le commerce spécialisé. On peut en "récupérer" dans des ustensiles de cuisine tels que "chinois" ou passoires. Elles sont alors naturellement bombées et s'adaptent relativement bien aux panses des ballons.

L'usage d'une plaque chauffante électrique individuelle peut également être utile ; mais, une fois encore, uniquement pour les récipients à fond plat.

Les laboratoires professionnels sont souvent équipés de chauffe-ballons électriques. Ces derniers sont très coûteux à l'achat et ne sont généralement adaptés qu'à un seul diamètre de ballon. S'ils sont si souvent utilisés, c'est parce qu'ils englobent admirablement la panse d'un ballon à fond rond et que ce chauffage uniforme crée moins de risques de rupture du verre. Comme les plaques électriques, les chauffe-ballons ont comme principal inconvénient le fait qu'ils conservent une certaine chaleur résiduelle après que l'alimentation électrique ait été coupée. Ces appareils électriques conviennent donc mal aux réactions qui risquent de s'emballer (d'où l'usage des "boys" décrits ci-dessus). Alors, pourquoi cette

vogue du chauffage électrique ? Sans doute y a-t-il eu là, comme en bien d'autres choses, un effet de mode et de tradition. Les plus anciens ballons (tout comme les cornues) étaient arrondis parce qu'ils étaient plus faciles à fabriquer ainsi. Et c'est pour chauffer uniformément des ballons ronds que furent finalement inventés les chauffe-ballons électriques. Mais aujourd'hui l'industrie fabrique des ballons à fond plat et des erlenmeyers qui sont aussi résistants que les ballons à fond rond et qui peuvent être aisément chauffés sur des plaques électriques ou des toiles métalliques planes.

Que conclure de ce qui précède ? Qu'aujourd'hui, le chauffage au gaz d'erlenmeyers et de ballons à fond plat est plus pratique et moins onéreux que le chauffage électrique de ballons ronds. Cependant, le chauffage au gaz, avec sa flamme, ne convient pas du tout quand on manipule des solvants dont les vapeurs sont hautement inflammables. Dans ce dernier cas, il faut impérativement recourir au chauffage électrique ou... par air chaud. Ce dernier type de chauffage, nettement moins fréquent que les précédents, s'effectue au moyen d'instruments spécialisés coûteux dérivés de la technologie des décapeurs thermiques. Que l'amateur ne soit cependant pas tenté d'utiliser un décapeur thermique pour travailler avec des substances volatiles hautement inflammables, car ces appareils produisent souvent des étincelles au démarrage ou comportent une résistance portée au rouge qui est en contact direct avec l'air atmosphérique.

### 1.2.3. EMBALLEMENT DES REACTIONS

Le moment me semble bien choisi pour dire un mot à propos de l'emballement de certaines réactions.

Comme le diamètre d'un erlenmeyer se réduit de plus en plus de bas en haut, si une réaction s'emballe dans un tel vase, la vitesse à laquelle le liquide monte entre les parois s'accélère de plus en plus. Dès lors, cela peut provoquer facilement un rapide débordement du liquide ou une montée de ce dernier à l'intérieur d'une colonne de distillation, voire l'envahissement brutal d'un flacon laveur contenant un liquide qui pourrait réagir dangereusement. Un tel débordement peut être aisément évité dans un ballon si celui-ci a été rempli, au départ, bien en-dessous de son niveau médian. En effet, le bouillonnement du liquide fera qu'en montant le long des parois du vase il occupera une surface de plus en plus grande, ce qui aura généralement pour résultat de ralentir l'emballement. Avant de choisir un vase d'expérimentation, on doit donc toujours réfléchir à ce qui pourra se passer dans celui-ci pendant l'expérience.

### 1.2.4. LES AGITATEURS

Il existe, en gros, deux sortes d'agitateurs automatiques : les mécaniques et les magnétiques.

Le principe de fonctionnement des agitateurs magnétiques est simple : un barreau métallique tourne sous une surface plane sur laquelle est posé un flacon contenant le liquide à agiter. Dans ce flacon on glisse un barreau aimanté recouvert d'une couche de téflon. Lorsque le barreau inférieur se met à tourner, il entraîne avec lui le barreau recouvert de téflon qui, par son mouvement, crée un vortex dans le liquide. De gauche à droite sur la photo ci-contre on peut voir trois agitateurs de ce type. Le premier est un petit modèle qui convient aux faibles quantités de liquide. Peu coûteux, il est fragile, surtout si le moteur doit forcer avec de gros volumes ou des liquides sirupeux. Il n'est en outre équipé que d'un seul bouton qui règle à la fois le démarrage et la vitesse. Au centre, on peut voir un agitateur professionnel prévu pour de gros volumes. Il est équipé d'un bouton marche/arrêt, d'un bouton pour la vitesse de rotation et même d'un écran où cette vitesse est affichée avec précision. A droite enfin, se trouve un agitateur muni d'une plaque chauffante. De tels agitateurs doivent être équipés au minimum d'un bouton marche/arrêt



Trois agitateurs magnétiques



et de deux autres boutons, l'un servant au réglage de la vitesse de rotation et l'autre au réglage de la température. Seuls les deux gros appareils sont équipés d'une prise de terre. Ils comportent en outre, à l'arrière, un trou à pas de vis qui permet d'y fixer une barre ronde. L'agitateur se transforme alors lui-même en statif qui peut convenir pour stabiliser un appareil peu lourd. Dans ce domaine, il faut se méfier des appareils chinois récents, légers et fragiles -qui imitent les lourds agitateurs occidentaux visibles sur la photo- et qui risquent de chuter avec un montage trop lourd pour eux.

Les agitateurs mécaniques sont moins employés que les précédents. Ils s'imposent lorsque le volume à brasser est très important ou particulièrement sirupeux. Un tel agitateur est constitué d'un moteur (placé au-dessus du récipient principal) auquel on peut fixer une tige en métal ou en verre qui plonge directement dans le récipient. La forme même de l'extrémité de la tige permet d'engendrer un tourbillonnement adéquat dans le liquide.

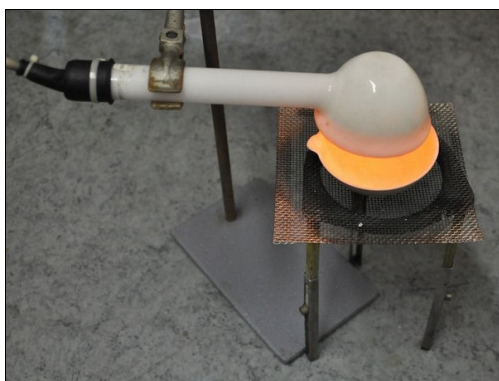


Agitateur mécanique

Soit le récipient reste ouvert, soit il est obturé par un système spécial (en téflon ou en verre avec mercure) qui assure un joint hermétique. La plupart de ces moteurs sont très lourds car très puissants et ils doivent donc être accrochés de préférence à une grille solidement fixée à la paillasse plutôt qu'à un simple statif portable (voir photo ci-contre). Ces appareils sont coûteux car ils ne sont pas produits en masse. Aujourd'hui, un bon bricoleur peut fabriquer lui-même un bon agitateur mécanique à l'aide d'une foreuse équipée d'un bon régulateur de vitesse. Il pourra lui-même réaliser une tige d'agitation à l'aide d'un tube en verre plein dont il pliera adéquatement une des extrémités. La véritable difficulté consistera au final à trouver un système de fixation solide et stable entre la foreuse et une barre de fixation.

Dernier détail : un agitateur mécanique professionnel, comme celui illustré ci-contre, accepte que la tige d'agitation fixée par un mandrin classique de foreuse traverse la totalité du corps de l'appareil, ce qui permet, sans modifier la fixation de l'appareil, d'adapter aisément la hauteur de la tige par rapport à divers récipients. Une tige d'agitation ne pouvant traverser de part en part une foreuse, il faut évidemment déplacer celle-ci en hauteur si on utilise consécutivement des récipients bien différents. D'un point de vue pratique, on y perd en commodité et en efficacité tout en augmentant évidemment les dangers de casse ou de brûlures par produits chimiques.

### 1.2.5. L'EPIRADIATEUR



capacité à agir rapidement sur un volume plus ou moins important de solution. En raison de l'énorme chaleur qu'ils dégagent, il est important de maintenir ces appareils éloignés d'objets ou de matières inflammables ou même déformables. Pour des raisons évidentes, cet appareil ne convient absolument pas à l'évaporation de solutions à base de solvants inflammable.

L'épiradiateur est un appareil mal connu et qui peut rendre pourtant de très grands services. Il est malheureusement horriblement coûteux et peu de laboratoires scolaires ou amateurs en sont équipés. Il est entièrement en silice et se présente sous l'aspect d'un long manche terminé par une coupole. Dans cette dernière est logé un système chauffant de type infra-rouge. On place la partie plane de la coupole au-dessus d'une solution que l'on doit faire évaporer et on branche. La solution liquide s'évapore rapidement et le sel apparaît, bien sec, sans subir la rapide décomposition éventuelle qu'un chauffage dans une coupelle par bec Bunsen peut souvent engendrer. Les épiradiateurs existent en tailles différentes dépendant de leur puissance électrique et, donc, de leur



### 1.2.6. LA VERRERIE

La verrerie doit être de bonne qualité. Il faut se méfier en particulier de certains appareils anciens, achetés sur des brocantes. Bien que très décoratifs, ils sont en revanche faits d'un verre très fragile et peu adapté aux modes de chauffage modernes. Il faut se méfier tout autant de certaines fabrications modernes chinoises ou indiennes, peu résistantes aux chocs mécaniques car elles sont beaucoup trop minces.

Les chimistes de jadis utilisaient souvent des bouteilles et bocaux entièrement en verre et dont les bouchons étaient rodés. Ces bouchons, non normalisés, n'étaient forcément pas adaptables d'un flacon sur un autre et n'assuraient même jamais une étanchéité totale. De ces flacons, que l'on trouve en nombre sur les brocantes, on peut donc dire qu'ils sont décoratifs mais peu pratiques, voire dangereux et à éviter. Ils avaient encore un autre inconvénient : lorsqu'ils contenaient des solutions salines, celles-ci, lorsqu'elles étaient utilisées, s'épalaient en une fine couche entre la paroi du goulot et le bouchon lui-même. Par évaporation, le sel restait emprisonné en cet endroit et bloquait le bouchon dans le goulot. Combien de fois des chimistes n'ont-ils pas brisé un flacon ou ne se sont-ils pas blessés parce qu'une telle mésaventure leur était arrivée ! On n'utilise donc plus ces flacons dans les laboratoires modernes. En lieu et place, on leur préfère désormais des flacons en verre épais, généralement de couleur brune, dotés de larges bouchons à visser contenant, en leur intérieur, une pastille en matière plastique revêtue de téflon. Cette pastille assure une bonne étanchéité. Les goulots de ces flacons sont souvent eux-même munis d'une bague en matière plastique dont le relief sert d'anti-goutte. Un autre type de flacon très utilisé désormais dans les laboratoires est le flacon dit "iso" muni d'un large bouchon à visser en PVC et d'une bague anti-goutte. Ces flacons, assez coûteux, sont généralement faits en verre épais de type Pyrex, blanc ou plus rarement brun. Sauf modèles particuliers, leurs bouchons ne comportent généralement pas de pastille revêtue de téflon et n'offrent donc pas une étanchéité aussi parfaite que les précédents.

A ces classiques flacons modernes assez coûteux le chimiste amateur pourra préférer les bouteilles en verre ordinaire blanc ou brun qui sont vendues en pharmacie et dont le bouchon, à visser et en matière plastique blanche, convient à tous les volumes (de 100ml à 1L). Ces bouchons sont faits de telle sorte qu'ils assurent une assez bonne étanchéité. Attention cependant de ne pas trop les serrer car ils peuvent se casser au niveau de leur partie supérieure des heures ou des jours après avoir été vissés, ce qui peut présenter un certain danger. Ces bouteilles vendues dans les pharmacies peuvent également se fermer à l'aide d'un bouchon en matière plastique noire, moins hauts que les précédents, mais pouvant s'adapter en revanche sur des bagues anti-goutte en PVC glissées dans le col même des bouteilles. L'ensemble bouchon-anti-goutte assure alors une bonne étanchéité.

J'ai dit que tous ces flacons en verre pouvaient être de couleur brune ou blanche. Un usage (de moins en moins respecté) veut qu'en principe tous les liquides réputés dangereux pour quelque raison que ce soit, soient placés dans des flacons en verre brun, lesquels avaient été conçus, au départ, pour filtrer certains rayonnements lumineux qui agissaient sur les substances qui y étaient contenues. Des raisons un peu identiques avaient conduit jadis à utiliser également des flacons de couleur verte ou bleue. Ces derniers ont totalement disparu des laboratoires modernes.

### 1.2.7. QUELQUES FLACONS PARTICULIERS

Des problèmes particuliers existent pour le stockage de quelques substances et produits courants.

Certains produits solides ou liquides doivent être absolument protégés de la lumière solaire ou des UV. C'est pour eux que furent créés au départ les flacons en verre brun ; mais il est prudent néanmoins stocker ces flacons dans des armoires où ils resteront complètement dans l'obscurité.

Divers flacons fermant bien, y compris en PVC, conviennent pour contenir de l'acide sulfurique concentré. Néanmoins, cet acide étant très avide d'eau, la moindre goutte de celui-ci qui se trouve dans le filet du bouchon attire de l'eau et ce mélange eau-acide risque de couler lors de l'ouverture du bouchon, souillant la paillasse ou brûlant les doigts du chimiste. Si l'on essuie machinalement le sommet ou le filet du bouchon à l'aide d'un papier absorbant ou d'un chiffon, ces derniers subissent une carbonisation qui peut souiller l'acide lorsqu'on le fait à nouveau couler hors du flacon.



Flacon convenant bien pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.

En conséquence de cela, le seul flacon qui me paraisse convenir parfaitement à l'acide sulfurique concentré est de type ancien, en verre brun, tel que celui visible sur la photo ci-contre. Le col de ce flacon est évasé en forme de corolle et son bouchon a la forme d'une cloche dont la partie inférieure, rodée à l'intérieur, vient s'appuyer sur la surface extérieure de la "corolle" elle aussi rodée. Au centre se trouve une pièce en verre, cylindrique et creuse qui est démontable et s'ajuste, par un rodage émeri, à l'intérieur du col. Cette pièce comporte un bec à sa partie supérieure et une profonde rainure au niveau de l'ajustage dans le col de la bouteille. Le principe de fonctionnement de ce type de bouteille est le suivant : lorsque le bouchon-cloche est retiré, on verse l'acide qui s'écoule d'autant plus facilement par le bec verseur que l'air peut éventuellement rentrer dans la bouteille par la rainure dont question plus haut. Une fois le flacon redressé, de l'acide peut couler dans la corolle et, de là, retomber par la suite dans la bouteille par la même rainure. Il faut, pour que l'étanchéité soit bonne, graisser la partie inférieure de la cloche et entourer l'émeri de la pièce centrale d'un ruban de téflon sanitaire. Ce type de flacon n'existe plus dans le matériel moderne et on ne peut donc le trouver que sur des

brocantes. Il ne faut pas confondre ce flacon avec les "flacons à acide" anciens ou modernes (voir ci-contre) qui ne comportent pas de pièce centrale amovible et qui sont de ce fait simplement munis d'une double fermeture rodée.



Les solutions très alcalines (y compris les ordinaires eau de chaux ou de baryte) doivent être conservées dans des flacons en PVC car elles attaquent le verre qui devient d'abord opalin puis s'écaille en longues lamelles fines qui finissent par tomber au fond du vase lorsque ce dernier est agité.

La conservation du brome est parfois jugée si délicate que certains laboratoires préfèrent le

fabriquer au fil des nécessités. Néanmoins, le brome peut être conservé sans trop de risques dans des flacons en verre brun munis d'un bouchon en PVC et d'un joint en téflon ; mais il doit l'être impérativement dans des endroits très frais et bien ventilés et en restant éloigné de substances avec lesquelles il pourrait réagir. A la longue, le brome attaque la matière plastique des bouchons. Il faut donc changer périodiquement ces derniers.

L'iode, quant à lui, se sublime peu à peu, quelles que soient les précautions prises. Je recommande de l'enfermer dans un flacon en verre à col large fermé par un bouchon à l'émeri et sur lequel on fera fondre de la bougie afin d'assurer une très bonne obturation. Le bouchon en verre rodé sera lui-même entouré d'un ruban téflon de type sanitaire. Pour une meilleure isolation, l'ensemble peut être placé dans un pot en PVC fermant bien. On remarquera pourtant que ce pot se colorera peu à peu en brun, de même que la bougie, par suite de la sublimation de l'iode. C'est inévitable. Il faut bien entendu impérativement conserver l'iode et les flacons qui le contiennent dans un endroit très frais et éloigné d'autres substances réactives.

Le phosphore blanc, en bâtons, réagit au contact de l'air. Pour cette raison, on le conserve et on le découpe généralement sous une couche d'eau bouillie et refroidie. Le flacon sera de préférence en PVC opaque ou en verre brun conservé dans le noir.

Le sodium et le potassium réagissent avec l'eau et l'air. Leurs fragments sont donc habituellement conservés sous une couche de pétrole, dans un récipient en verre brun. On les pique dans le flacon à l'aide d'une aiguille sur manche et on les découpe ensuite rapidement sur une solide plaque en verre à

l'aide d'un scalpel ou d'un couteau tranchant. Remplacer immédiatement le surplus non utilisé dans le flacon d'origine et utiliser ensuite rapidement le morceau découpé après avoir séché sa surface à l'aide d'un papier filtre.

Le magnésium en tournure peut réagir à l'humidité de l'air. Il doit donc être conservé dans des flacons en verre ou PVC fermant très hermétiquement grâce à un bouchon à visser comportant un joint en caoutchouc ou en silicone. Le magnésium en fil sera quant à lui conservé dans un sachet en plastique bien étanche enfermé lui-même dans une boîte PVC étanche.

Le chlorure d'aluminium réagit également à l'humidité de l'air. Il faut donc aussi le conserver dans une bouteille en verre brun fermant hermétiquement grâce à un bouchon comportant un joint en caoutchouc ou en silicone.

L'eau oxygénée peut dégager son oxygène au contact de la moindre particule de matière organique ou même au contact de certaines poudres fines (y compris de la poussière). On doit donc la conserver dans des flacons en PVC spéciaux dont l'ouverture est protégée par une sorte de parapluie percé de minuscules trous servant de filtre anti-poussière.

Nombre d'autres substances exigent un stockage qui leur est approprié. Le chimiste professionnel ou amateur tiendra compte des propriétés de chacune pour évaluer au mieux le mode de stockage qui leur convient. Il songera pour chaque produit à l'éloigner d'autres avec lesquels il pourrait réagir vivement en cas de rupture des deux flacons lors d'un tremblement de terre ou autre accident majeur du genre.

### 1.2.8. LA REFRIGERATION

Un bon nombre d'expériences nécessitent qu'on dispose d'un matériel permettant d'abaisser la température dans des proportions plus ou moins importantes selon les cas.

Le matériel de refroidissement le plus couramment employé dans les laboratoires amateurs et scolaires est le réfrigérant en verre. Il en existe de plusieurs sortes. Le réfrigérant dit "droit" est simplement composé d'un tube droit enfermé dans un autre où passe un courant d'eau froide. Le réfrigérant à boule se différencie de celui-là par son tube central qui, au lieu d'être droit, est constitué de surfaces courbes dont le but est d'augmenter la surface d'échange des calories. La position dans l'espace de ces deux réfrigérants peut varier d'une inclinaison relativement faible à la verticalité complète. Un troisième type de réfrigérant est le réfrigérant à serpent. Ici, le tube central, au lieu d'être rectiligne, est remplacé par un tube en forme de ressort (serpentin). Une fois encore, le but est d'augmenter la surface de contact entre l'eau froide et les vapeurs chaudes qui arrivent dans le tube central. Afin de permettre aisément l'écoulement des liquides, les réfrigérants à serpent doivent toujours être utilisés en position verticale. Enfin, un dernier réfrigérant est dit de Dimroth, du nom de son inventeur. Dans celui-ci, les choses ont été inversées : l'eau froide passe dans le serpent et les vapeurs dans le large tube où est enfermé le serpent. Certains de ces réfrigérants ont même une circulation double, deux serpents étant en quelque sorte intimement imbriqués entre eux.

Beaucoup de ces réfrigérants sont désormais équipés à leurs extrémités de rodages normalisés (l'un "mâle" et l'autre "femelle") qui permettent toutes sortes de montages par emboîtements successifs entre des allonges et des flacons divers.

Il faut, dans certains cas, refroidir d'une manière plus énergique. Dans ce cas, on utilise des mélanges réfrigérants, c'est-à-dire des substances qui, mélangées entre elles, produisent un froid plus ou moins intense. Toutes sortes de mélanges du genre existent. Les trois plus couramment employés sont le mélange eau-glace qui se stabilise à 0°, le mélange glace pilée + sel de cuisine fin qui permet de descendre à quelques degrés sous zéro, et le mélange glace pilée +  $\text{CaCl}_2$  qui permet de descendre à une température encore nettement plus basse. Toute une littérature sur le sujet étant aisément disponible sur Internet, je n'en dirai pas davantage.

Ces mélanges réfrigérants peuvent être placés dans une enveloppe souple comme un sac en PCV, ou dans de larges récipients (genre béccher) où ils entourent celui qui doit être refroidi. Ils peuvent également remplir une cuve spéciale permettant en son centre le passage d'un tube droit ou serpentiforme. Afin de les rendre plus efficaces encore, ces récipients ou ces cuves peuvent être entourés d'une feuille réfléchissante souple doublée d'un matériau isolant.

## 2. UN PEU DE PEDAGOGIE...

Bien que captivante, la chimie séduit peu d'élèves dans les lycées. La raison en est simple : tout comme la physique, elle est généralement enseignée d'une manière rébarbative, donnant aux élèves l'impression qu'elle est une science quasi toute théorique un peu comme les mathématiques. Trop peu d'expériences sont montrées et expliquées d'un strict point de vue pratique et trop rares, parmi celles qui sont encore faites, sont vraiment captivantes. Distiller de l'eau dans laquelle on a écrasé des clous de girofle ne peut vraiment pas intéresser des adolescents qui préfèrent de loin se tourner vers YouTube pour y voir (et tenter d'imiter) des choses autrement plus spectaculaires.

### 2.1. CINQ EXPERIENCES DEMONSTRATIVES

Avant de poursuivre plus avant, je voudrais donc donner cinq exemples pour montrer vers quoi un enseignant devrait tenter d'orienter ses méthodes pédagogiques afin de rendre son cours de chimie captivant. Les jeunes aiment les expériences spectaculaires qui sortent de l'ordinaire et leur apprennent des choses qu'ils ignoraient jusque-là. Il faut répondre à ces attentes légitimes en choisissant bien les expériences qu'on leur montrera afin qu'au départ de ces dernières on puisse leur enseigner une matière qui, du coup, ne leur paraîtra plus rébarbative mais enrichissante tout en restant proche de leurs vie et de leurs préoccupations quotidiennes.

#### Première expérience :

Il s'agit de faire découvrir aux élèves à la fois le processus de fermentation alcoolique et le processus de la distillation fractionnée qui débouche sur une explication du cracking du pétrole.

La première partie de l'expérience est très simple. Dans un erlenmeyer de un ou deux litres, on place une solution d'eau fortement sucrée puis de la levure de bière achetée en grande surface. Rien que de très ordinaire jusque-là. Or, dans les minutes qui suivent, les élèves pourront voir que la levure se répand sur le fond de l'appareil et que de petites bulles commencent à se dégager le long des parois du vase. On fait immédiatement sentir l'odeur du flacon aux élèves. Après une heure ou parfois moins, le dégagement de gaz est suffisant pour pouvoir boucher le flacon avec un bouchon percé d'un trou dans lequel on aura mis un entonnoir à boules contenant de l'eau de chaux. On fera remarquer aux élèves que cette eau va commencer par se troubler pour, ensuite, redevenir complètement limpide,  $\text{HCO}_3$  dissolvant le carbonate de calcium. Cette expérience secondaire peut être effectuée à part, à l'aide d'un montage simple permettant de faire barboter du  $\text{CO}_2$  dans de l'eau de chaux. Ce peut être également l'occasion de montrer que la respiration humaine dégage du  $\text{CO}_2$  (faire souffler les élèves dans de l'eau de chaux à l'aide d'un simple chalumeau à cocktail).

On aura soin de remplir l'erlenmeyer assez haut car la réaction de fermentation est anaérobie. On laissera cependant un espace suffisant car de la mousse peut se former dans les premiers temps.

Après quelques jours, on fera à nouveau sentir l'odeur du flacon aux élèves. Ils percevront cette fois nettement une odeur vineuse. C'est alors qu'on effectuera la distillation du liquide.

Pour ce faire, on pourra utiliser un matériel de distillation très simple. Si on dispose d'une colonne à anneaux ou d'une colonne de Vigreux, il sera aisé de montrer aux élèves que les parties les plus volatiles sont les premières à monter dans la colonne tandis que les autres redescendent. Une bonne idée peut être de colorer le liquide avant sa distillation pour montrer que seules des parties incolores montent en premier. On recueillera plusieurs fractions consécutives du liquide distillé et on fera goûter celles-ci aux élèves en y faisant tremper un doigt ou (pour des questions d'hygiène) des chalumeaux à cocktail. Si on ne dispose que d'un matériel de distillation dépourvu de colonne, on fera goûter aux élèves les gouttes qui tombent du réfrigérant à différents moments de l'opération. Au seul goût, les élèves pourront se rendre compte que l'alcool qui distille est plus fort au début que vers la fin de l'opération.

Cette leçon, qui devra forcément s'étaler dans le temps, pourra également donner lieu à une étude biologique si l'on dispose d'un ou de plusieurs microscopes permettant d'examiner un peu de levure diluée dans de l'eau. Un partenariat entre deux cours ou deux enseignants peut être envisagé.

### **Deuxième expérience :**

Elle consiste à montrer aux élèves que deux substances dangereuses peuvent, en se mélangeant, fournir une nouvelle substance parfaitement inoffensive.

On prend une capsule à fond rond en porcelaine ou en verre borosilicaté (type Pyrex). On y fait couler du HCl concentré puis on y projette d'un seul coup une petite quantité de soude caustique solide (en granulés). Il faut avoir soin de faire en sorte que HCl soit en excès. La réaction est très vive et exothermique (ce qui est facile à constater par les élèves). Un nuage de vapeur s'élève instantanément et la température chasse habituellement le gaz acide. Néanmoins, par précaution, on redilue la masse blanche et humide dans un peu d'eau puis on porte à ébullition pour faire évaporer tout le liquide ou presque et on redilue une seconde fois pour faire goûter cette eau aux élèves. C'est devenu de l'eau salée ordinaire, aisément reconnaissable par tous.

Par prudence ou pour gagner du temps, certains ajouteront un peu de carbonate de magnésium avant de goûter. Ce carbonate formera un chlorure de magnésium non toxique avec l'acide qui pourrait n'avoir pas été éliminé.

La même expérience peut évidemment être menée avec des solutions de HCl et de NaOH qu'on fait couler lentement l'une sur l'autre dans un flacon où l'on a placé de quoi mesurer ou visualiser le PH. Mais c'est beaucoup moins spectaculaire. Le mieux est sans doute d'exécuter cette dernière expérience après avoir réalisé celle ici décrite pour laquelle on utilise de la soude caustique solide.

### **Troisième expérience :**

Il s'agit d'une expérience dont le principe est inverse à la précédente : au départ de deux corps absolument sans danger, on va fabriquer un poison extrêmement toxique connu dans les romans policiers sous le nom de "cyanure." En fait, il s'agira de cyanure de potassium ou de sodium.

Pour ce faire, dans un creuset, on mélange intimement du carbonate de potassium ou de sodium et des substances organiques telles que rognures d'ongles, corne ou morceaux de peau animale. On chauffe le tout au rouge, puis, après refroidissement, on écrase la substance obtenue et on la mélange à de l'eau. Le cyanure alcalin va s'y dissoudre et, grâce à quelques réactions obtenues à l'aide de solutions salines diverses sur une solution de cyanure de potassium ou de sodium du commerce, on montrera que la solution obtenue lors de l'expérience agit de même.

Cette expérience peut être l'occasion d'une mise en garde salutaire : à la maison, il ne faut jamais mélanger entre elles des substances chimiques diverses aussi anodines peuvent-elles paraître. Car des réactions dangereuses peuvent avoir lieu, donnant des résultats immédiats ou à plus long terme. Une règle de prudence à suivre dans les opérations de nettoyage ou de bricolage est de toujours bien nettoyer ou sécher un objet sur lequel on a fait réagir une première substance avant de l'enduire d'une autre.

#### Quatrième expérience :

Pour être comprise, cette expérience nécessite déjà certaines connaissances théoriques. On ne la pratiquera donc, au bon moment, que sous la forme d'un jeu : qui comprendra ce qu'il se passe ?

- On jette quelques fragments de marbre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué de moitié. Après un bref dégagement de  $\text{CO}_2$  la réaction s'arrête car le sulfate de calcium, insoluble, fait barrière. On ajoute alors quelques morceaux de  $\text{CaCl}_2$  et elle redémarre, bien que lentement mais cette fois, de façon continue.

Explication :  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$ . Ce  $\text{HCl}$  réagit sur le marbre et donne  $\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dès lors, du  $\text{CaCl}_2$  se régénère en permanence et tant qu'il y a du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la réaction peut continuer.

#### Cinquième expérience :

A quinze centimètres de l'entrée d'un long tube en verre type Pyrex fermé par un bouchon en caoutchouc à un trou, on place un tampon de laine de verre imbibé de  $\text{KBr}$ . Quinze centimètres plus loin, on place un autre tampon de laine de verre, imbibé cette fois de  $\text{KI}$ . Au-delà, on laisse un vide d'une bonne vingtaine de centimètres et on bouche à l'aide d'un bouchon percé d'un trou. Dans le sens  $\text{KBr} \rightarrow \text{KI}$ , on fait passer du chlore par un tube placé dans le trou du premier bouchon tandis qu'on chauffe légèrement le tube en verre au niveau du tampon imbibé de  $\text{KI}$ . Au-delà du premier tampon, on va voir apparaître la couleur rouge caractéristique du brome et, au-delà du second tampon, on verra se solidifier sur le tube des cristaux mauves d'iode.

## 2.2. PSEUDO-ALCHIMIE

A travers les siècles, l'alchimie et les alchimistes ont su engendrer bien des rêves et des fantasmes. On peut trouver dans ce thème matière à captiver un auditoire tout en saisissant l'occasion pour retracer rapidement l'histoire de la chimie. Contrairement à ce qui est souvent dit, c'est la chimie qui est née en premier, avec une multitudes de découvertes dans le domaine des métaux (outils et armes), des colorants (peintures corporelles, fresques, teinture des tissus) mais aussi, plus simplement, dans celui de l'alimentation. L'alchimie ne vint qu'ensuite, sous la forme d'un rameau imparfait de la chimie, avec un côté à la fois pratique mais un autre, aussi, plus philosophique et mystique. Grâce à leurs expériences, certains alchimistes rendirent de grands services à la chimie. Ils découvrirent en effet plusieurs substances importantes. Malheureusement, leur méthodologie et leurs idées préconçues les condamnaient à la stagnation dans le domaine théorique. Lavoisier porta, en quelque sorte, un coup fatal à l'alchimie.

Voici deux expériences qui peuvent servir à illustrer certains des trucs utilisés jadis par des alchimistes pour tromper leurs auditoires...

- Prendre une pièce de 5 cents en cuivre et la nettoyer à l'acide acétique avant de bien la rincer et de la nettoyer enfin à l'acétone ou l'éther pour éliminer toute trace de graisse. Ne plus la toucher avec les doigts ! Dans une coupelle, mettre quelques grains de  $\text{NaOH}$ , un peu de poudre de  $\text{Zn}$  et chauffer jusqu'à attaque du  $\text{Zn}$ . Y glisser la pièce et, après quelques seconde, la retirer et la rincer. Elle est enduite d'une couche de  $\text{Zn}$  mais paraît d'argent. La chauffer ensuite légèrement et pendant un temps court  $\rightarrow$  elle paraît d'or car il s'est formé un alliage de laiton.

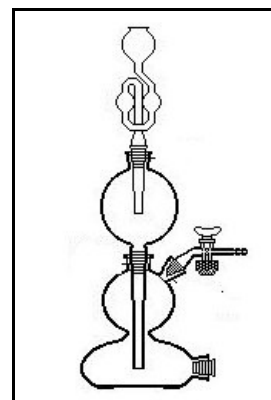
- Une expérience semblable peut être faite comme suit : préparer un précipité de chlorure d' $\text{Ag}$  en mélangeant une solution de nitrate d' $\text{Ag}$  avec une solution de  $\text{NaCl}$ . Eliminer la partie liquide et dissoudre le précipité dans une solution de thiosulfate de  $\text{Na}$ . La pièce en cuivre, bien nettoyée et dégraissée, est plongée dans cette solution. Après moins d'une minute, elle est recouverte de vrai argent. La rincer et la sécher.

Inutile de dire que même dans votre entourage, ces pièces en étonneront plus d'un...

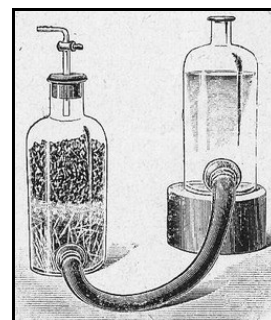
## 3. LA PREPARATION DES GAZ

### 3.1. APPAREILS CONTINUS

Un grand nombre d'appareils dits "continus" ont été décrits dans la littérature. Ils servent tous à produire, à volonté, différents gaz, en faisant entrer en contact un liquide avec un solide et faire en sorte que la pression du gaz repousse le liquide loin du solide lorsque le robinet de dégagement est fermé. Le plus célèbre de ces appareils est celui qui fut inventé par Kipp et qui porte son nom (voir ci-contre). Dans sa version la plus aboutie, l'invention de l'illustre chimiste se présente sous la forme de trois boules en verre superposées, celle du dessus étant reliée à celle tout en bas par un long tube qui traverse de part en part la boule centrale. C'est dans la boule centrale que se trouve le solide. Lorsque le robinet relié à la boule centrale est ouvert, le gaz qui s'échappe de cette boule permet au liquide de monter dans celle-ci et d'entrer en contact avec le solide. Du gaz nouveau est alors produit. Son débit peut être réglé en continu par l'ouverture du robinet. Lorsque ce dernier est fermé, la pression créée dans la boule centrale par le gaz qui continue d'être produit repousse le liquide dans la boule inférieure et, de là, dans la boule tout en haut ce qui provoque l'arrêt assez rapide de la réaction. L'appareil est généralement surmonté d'un tube à boule qui a comme fonction principale d'isoler le liquide de l'air atmosphérique et de permettre de constater si il y a pression ou dépression dans l'appareil des suites de la production du gaz ou des fluctuations de la température extérieure. Le Kipp producteur de  $H_2S$  peut être, quant à lui, relié à un flacon laveur contenant une solution de NaOH et muni d'un tube à boule destiné à éviter le reflux éventuel de cette solution dans le Kipp.



On peut assez aisément réaliser soi-même un appareil à production et dégagement continu de gaz divers. Le plus simple est celui attribué au chimiste Deville (voir ci-contre). Il est constitué de deux flacons à décanter comportant, chacun, un goulot supérieur et un goulot ou une tétine à la base. Les deux flacons sont reliés par un tuyau souple et placés de telle sorte que celui qui contient le solide (posé sur une couche de débris de verre ou de tessons de terre cuite) est situé à un niveau légèrement inférieur par rapport à celui qui contient le liquide. Le flacon contenant le solide est obturé, à sa partie supérieure, par un bouchon laissant passer un tube à robinet. Lorsque le robinet de ce premier flacon est ouvert, du liquide du flacon supérieur monte dans le flacon inférieur en vertu du principe des vases communicants et la réaction entre le liquide et le solide se produit. Lorsque le robinet est fermé, la pression du gaz dans le flacon inférieur chasse le liquide qui remonte dans le flacon supérieur. Le principe de fonctionnement est donc exactement le même que celui de l'appareil de Kipp. Faute de flacons à décanter, mais en se basant sur la même idée, un autre appareil à gaz continu peut également être réalisé avec deux grosses poires à décanter (au minimum 500ml) placées à des niveaux différents et dont

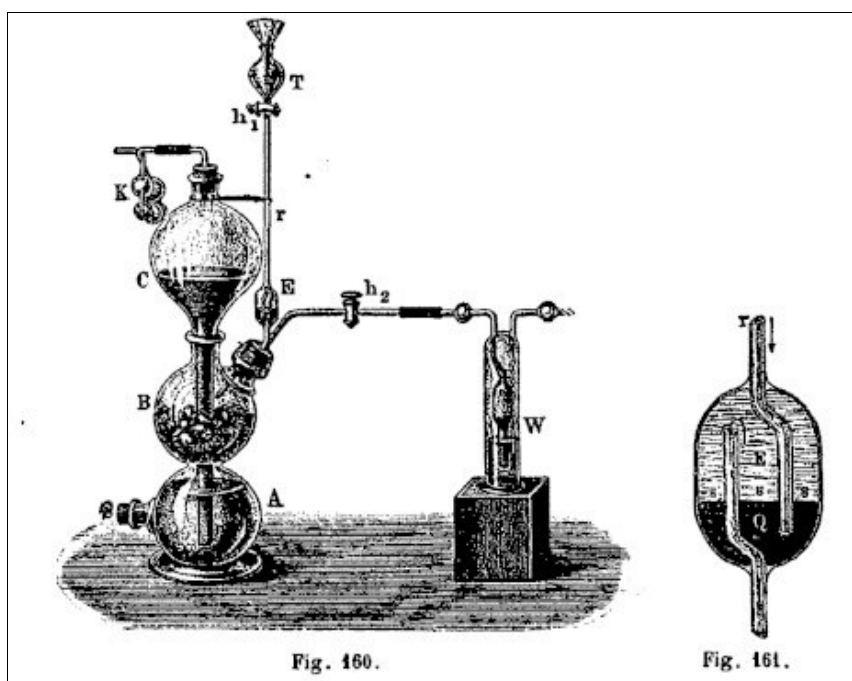


celle contenant le solide sera munie à son sommet d'un bouchon avec robinet.

Une dernière possibilité existe : dans un flacon assez haut et à col assez large, on glisse une grosse éprouvette percée d'un trou à sa base ou un assez gros entonnoir cylindrique dont le tube aura été scié très près de la base. Le solide est placé dans ce tube entonnoir ou cette éprouvette qui est ensuite fermé(e) par un bouchon percé d'un trou central d'où s'échappera un robinet muni d'un long tube qui aura été passé au préalable à travers un des deux trous d'un bouchon qui sera fixé sur le large col du récipient principal. Ainsi, on se trouvera en présence d'un long vase dans lequel plonge un tube percé à sa base et dont l'extrémité supérieure est flanquée d'un robinet. La encore, il suffira d'ouvrir le robinet pour que le liquide contenu dans le vase principal monte dans l'éprouvette et de fermer le même robinet pour l'en chasser. Le second trou percé dans le large bouchon du vase principal permet les échanges atmosphériques avec l'extérieur qui résulteront des changements de pression dans le vase principal. Pour ce montage, il n'est même pas nécessaire de disposer d'un gros bouchon fermant le vase principal : l'éprouvette ou l'entonnoir peuvent en effet être maintenus en place dans le vase par tout autre moyen.

Tous ces appareils ne peuvent fonctionner que lorsque le solide qui doit entrer en réaction ne se délite pas en petits morceaux ou en poudre. Dans la pratique courante, seuls quatre gaz peuvent donc être préparés avec les appareils continus :  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  et  $NO$ . Encore faut-il que l'appareil à  $NO$  soit tout en verre, sans bouchon en caoutchouc au niveau du robinet car  $HNO_3$  et  $NO$  attaquent à la longue le caoutchouc et pourraient dès lors provoquer des fuites.

Un dispositif a jadis été proposé pour permettre d'utiliser un Kipp lorsque la réaction conduisant à la formation d'un gaz résultait de la rencontre de deux liquides. Il vaut la peine d'être expliqué car il est peu connu.



Dans l'exemple ci-dessus, on produit du  $HCl$  gazeux par la réaction  $HCl + H_2SO_4$ , tous deux concentrés. Ici, la boule centrale est simplement remplie de pierre ponce, d'anneaux de verre ou de morceaux de porcelaine non réactifs. Les deux autres boules contiennent du  $HCl$  concentré. Le Kipp est modifié en ce sens qu'il comporte, en plus, un tube à entonnoir à robinet "TE" qui pénètre assez profond dans la boule centrale par le bouchon où se fixe habituellement le robinet de dégazage. Quand le robinet  $h_1$  de l'entonnoir est ouvert, l'acide sulfurique coule sur la ponce humectée de  $HCl$  (ou plus bas) et du gaz  $HCl$  s'échappe par le robinet  $h_2$  (voir plus loin le mécanisme de cette réaction). Sitôt que le robinet  $h_2$  est fermé (de préférence en même temps ou après le robinet  $h_1$ ) le gaz qui s'échappe encore fait remonter  $HCl$  dans la boule sommitale qui ne doit donc pas être trop remplie au départ. Un accessoire supplémentaire mais qui me paraît largement superflu peut encore être joint à ce système. Il s'agit d'une boule "E" fixée à l'entonnoir à robinet telle que décrite sur le second schéma. Elle est remplie de mercure afin que lorsque la pression devient trop importante dans la boule centrale du Kipp par rapport au débit



du gaz expulsé, ce mercure remonte dans le tube de l'entonnoir à robinet et joue en quelque sorte le rôle d'une vanne de sécurité qui se fermerait.

A vrai dire, je n'ai jamais vu aucun Kipp fonctionner de cette manière dans une école moderne. Et cela n'a rien d'étonnant car les chimistes modernes consultent bien rarement de vieux ouvrages !

Dois-je ajouter que les laboratoires professionnels n'utilisent plus du tout de tels appareillages mais recourent plutôt à des bouteilles spéciales dans lesquelles les gaz sont comprimés par des usines spécialisées ? Mais comme le présent ouvrage s'adresse à des enseignants ou des chimistes amateurs qui ne pourraient en aucun cas recourir à de tels appareillages, je vais à présent indiquer les différentes réactions qui permettent d'obtenir la plupart des gaz couramment utilisés pour des démonstrations chimiques.

Dans leur écrasante majorité, les auteurs décrivent tous plus ou moins les mêmes méthodes de préparation. Pourtant, elles ne sont pas toujours les plus adéquates ni les moins coûteuses. Par exemple, l'oxylithe qui était d'une conservation dangereuse, et qui a longtemps servi à préparer l'oxygène, se vend aujourd'hui à prix d'or alors qu'avec un peu d'ingéniosité on peut fabriquer de l'oxygène à l'aide de substances très bon marché. Mais voyons plutôt...

#### NOTE IMPORTANTE

**A présent que l'on entre dans la partie véritablement expérimentale du présent ouvrage, les lecteurs comprendront qu'y soit utilisé un langage moins littéraire, davantage adapté aux descriptifs des manipulations chimiques.**

### 3.2. LES DIVERS MODES DE PREPARATION DES GAZ

#### OXYGENE - O<sub>2</sub>

1°) Faire tomber du KMnO<sub>4</sub> en solution acide sur du perborate de Na (qu'on peut aisément acquérir dans certaines drogueries)

2°) Faire tomber une solution (chaude) de perborate de Na sur MnO<sub>2</sub>

3°) Mélange de parts égales de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qu'on fait réagir avec une solution saturée de KMnO<sub>4</sub>

4°) Chauffer un mélange de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (augmenté de la moitié de son volume d'eau) avec MnO<sub>2</sub> en poudre (récupérer le MnSO<sub>4</sub>)

**ATTENTION ! Il est bon de rappeler ici que LE MELANGE EAU-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se fait toujours en vidant progressivement H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans l'eau (tout en mélangeant constamment et en contrôlant la température), et non de façon inverse, ce qui pourrait causer des projections d'acide et, en conséquence, de graves brûlures.**

5°) Faire tomber goutte à goutte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acidulée par HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur MnO<sub>2</sub>

6°) Eau de javel + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au goutte à goutte

7°) On fait tomber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> goutte à goutte sur KMnO<sub>4</sub> solide (ou mélangé à très peu d'eau) ou sur PbO<sub>2</sub> sous très faible couche d'eau

**ATTENTION : les réactions utilisant la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent être très violentes. Il faut toujours les réaliser en travaillant lentement, goutte après goutte.**

7°) Chauffer un mélange intime de chlorate de potassium + MnO<sub>2</sub> préalablement calciné (afin d'éviter un emballement explosif du aux matières organiques qui se trouvent parfois dans MnO<sub>2</sub>. Ne pas utiliser un bouchon en liège pour la même raison). Vu le danger inhérent à cette préparation, elle doit rester une curiosité de laboratoire à effectuer avec très peu de substances actives.

8°) Chauffer bichromate de potassium + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en excès. Le mélange va mousser et se teindre en vert [sulfate de chrome Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. Le gaz qui se dégage est de l'oxygène, mais le rendement est mauvais et le coût excessif, sans compter que le bichromate est cancérigène et doit être manipulé le moins possible en grandes quantités. Ce mode de préparation d'O<sub>2</sub> doit donc rester une curiosité de laboratoire.

9°) On prend une solution aqueuse à 30% de NaOH à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'un sel de cobalt. On chauffe à 30° et on retire de la source de chaleur. On fait arriver un courant modéré de Cl<sub>2</sub>. Le cobalt précipité noircit et Cl<sub>2</sub> se dissout. Puis survient une effervescence avec augmentation de t°. O<sub>2</sub> se dégage. Il s'agit là encore plutôt d'une curiosité de laboratoire que d'un mode

efficace et sans risque de préparation d'O<sub>2</sub>

10°) On fait chauffer de l'eau de javel jusqu'à début d'ébullition. On laisse alors tomber lentement dans le liquide une solution assez concentrée de sulfate de nickel. Un précipité noir se forme tandis que le liquide mousse beaucoup et dégage de l'oxygène. Attention à l'emballement de la réaction. Le dégagement d'oxygène sera faible et peu observable si la solution de sulfate de Ni n'est pas concentrée.

REMARQUE IMPORTANTE : On dessèche toujours O<sub>2</sub> avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaO ou CaCl<sub>2</sub> et on lave le gaz avec NaOH

## HYDROGENE - H<sub>2</sub>

1°) Faire réagir HCl dilué sur Zn ou Fe.

2°) Faire réagir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué sur Zn ou Fe.

Si Zn est trop pur, la réaction ne marche pas. Il suffit alors de toucher le zinc avec un fil de platine ou de cuivre ou d'ajouter qq gouttes de CuSO<sub>4</sub> pour créer un couple voltaïque, le Cu se précipitant à la surface du zinc.

3°) Faire réagir HCl moyennement dilué sur Al. Attention : la réaction a tendance à s'emballer et ne convient donc pas pour obtenir un dégagement régulier. Cela doit donc rester une curiosité de laboratoire.

4°) Faire réagir une solution concentrée de NaOH sur Al. Cette réaction produit un fort échauffement et a également une tendance à l'emballement.

5°) Faire réagir 20 gr de limaille de Zn additionnés de qq gr de fer sur une dissol à 10% de NaOH qu'on fait chauffer jusqu'à douce ébullition. Le dégagement d'hydrogène est plus pur que par les méthodes préalables, mais saturé de vapeur d'eau qu'il faudra éliminer par un "piège" à refroidissement. Par certains côtés, au niveau amateur ou scolaire, cela reste également une curiosité de laboratoire.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher l'hydrogène avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> ou CaO et le laver à l'eau. L'hydrogène fabriqué au départ du zinc contient souvent des composés arséniés, sulfurés et phosphorés. Dumas le purifiait en le faisant passer successivement dans des solutions de sels de plomb, mercure et argent puis dans de l'acide sulfurique concentré qui retenait la vapeur d'eau et les carbures d'hydrogène. Dans une école et chez l'amateur, ces précautions ne sont guère nécessaires. Mais si l'on veut néanmoins disposer d'un hydrogène assez pur, il suffit de le faire passer dans deux solutions de KMnO<sub>4</sub>, l'une acide et l'autre basique puis terminer par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pour sécher.

## CHLORURE D'HYDROGENE OU ACIDE CHLORHYDRIQUE - HCl

1°) Faire tomber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré sur HCl concentré contenant du NaCl. C'est la meilleure méthode, bien que la troisième, ci-dessous, soit la plus souvent signalée. La présente méthode permet pourtant un dégagement beaucoup plus régulier.

2°) Faire tomber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans HCl. Comme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne dissout pas HCl, ce dernier se dégage. Dans la préparation précédente, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> agit également sur NaCl pour former HCl.

3°) Faire tomber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur du gros sel de préférence à du sel fin (pour éviter un certain boursoufflement). Afin d'éviter que le sel ne forme un bloc compact que l'acide n'attaquera plus, Wurtz conseillait de l'humecter, au départ, avec HCl, ce qui revient un peu à la première méthode signalée.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et ne jamais laver.

## CHLORE - Cl<sub>2</sub>

1°) faire tomber H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré sur un mélange de NaCl + MnO<sub>2</sub>

2°) faire tomber un mélange de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HCl sur MnO<sub>2</sub>

3°) faire couler HCl sur KMnO<sub>4</sub> solide.

4°) faire chauffer un mélange de HCl + MnO<sub>2</sub> (Récupérer ensuite le chlorure manganoux). La réaction démarre à froid mais il est nécessaire de chauffer pour qu'elle se poursuive et soit de bonne rentabilité.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou CaCl<sub>2</sub> et laver à l'eau.

## BROME - Br<sub>2</sub>

1°) Préparer un mélange à poids égaux de MnO<sub>2</sub> + KBr. On fait ensuite s'écouler progressivement H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur ce mélange tout en chauffant légèrement, du moins au début. La réaction doit se faire dans un appareil distillatoire très simple mais entièrement en verre. Le flacon récepteur sera de type ampoule à robinet contenant un peu d'eau sous laquelle Br<sub>2</sub> viendra se placer, ce qui évitera d'en perdre beaucoup sous forme de vapeurs. L'ampoule sera pourvue à son sommet d'une allonge avec tubulure latérale permettant la mise en contact avec l'extérieur (pour éviter la surpression). Le brome sera récupéré en grande partie par décantation, le surplus est conservé sous forme d'eau de brome dans un autre flacon.

2°) Du brome se dégage également avec des acides faibles au lieu de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mais la réaction est moins efficace.

## IODURE D'HYDROGENE OU ACIDE IODHYDRIQUE - HI

1°) Dans une solution de KI, placer un peu de P rouge et chauffer légèrement

2°) Dans un ballon, placer un peu de P rouge, d'eau, qq cristaux de KI et de l'iode puis chauffer légèrement. Veiller à ce que I<sub>2</sub> soit fortement en excès pour éviter le danger d'explosion.

3°) Un autre moyen serait de chauffer, dans un petit ballon, un mélange à parts égales de I<sub>2</sub> et d'acide phosphorique concentré. D'abord il se dégage des vapeurs d'iode puis des vapeurs blanches de HI. C'est cependant moins pratique que les deux solutions précédentes.

REMARQUE IMPORTANTE : Plutôt que de travailler avec HI gazeux, il vaut habituellement mieux préparer une solution aqueuse de HI en recevant le gaz dans l'eau au moyen d'un tube muni d'une boule de sûreté dont la pointe seule plonge dans l'eau. Refroidir l'eau et l'agiter par agitateur magnétique augmente la solubilité.

4°) Une manière simple de préparer directement une solution aqueuse de HI est de faire passer H<sub>2</sub>S dans de l'eau contenant de l'iodure de Pb fraîchement (et simplement !) préparé. Il se forme du sulfure de Pb noir qui remplace le produit jaune du départ. La réaction est aisée à observer et à arrêter au moment voulu (lorsque la substance jaune a complètement disparu). Il suffit ensuite de filtrer et faire bouillir brièvement pour chasser H<sub>2</sub>S.

5°) Faire barboter H<sub>2</sub>S (qu'on fait passer préalablement dans un peu d'eau pour le débarrasser de son HCl) dans un tube où l'on a placé de l'eau, de l'iode et du chloroforme (on a préalablement dilué partiellement l'iode dans le chloroforme). Le liquide devient laiteux et peu à peu la couleur de l'iode disparaît. On laisse reposer puis on décante pour séparer le chloroforme de HI en solution. Il s'agit là du moyen le plus simple de fabriquer un peu de HI en solution. Le récipient peut ensuite être nettoyé au sulfure d'ammonium qui pourra dissoudre le soufre attaché aux parois (voir en fin d'ouvrage).

6°) Placer I<sub>2</sub> dans de l'eau et faire longuement passer H<sub>2</sub>S. Quand le liquide est laiteux, à cause de S en suspension, filtrer ou laisser reposer après avoir fait bouillir brièvement au préalable pour chasser l'excès de H<sub>2</sub>S.

## BROMURE D'HYDROGENE OU ACIDE BROMHYDRIQUE - HBr

1°) Faire tomber Br<sub>2</sub> additionné d'un peu de CS<sub>2</sub> sur de la naphthaline. Chauffer légèrement si nécessaire. Si on agite ce qu'il reste avec NaOH et qu'on distille → bromure de naphthyle incolore

On peut aussi faire tomber Br<sub>2</sub> sur de la naphthaline mélangée de limaille de fer, l'ensemble étant dans un bain marie à 40°.

Enfin, on peut faire tomber peu à peu Br<sub>2</sub> sur de la naphthaline diluée dans du xylène et additionnée d'un peu de poudre de fer.

2°) Faire passer Cl<sub>2</sub> dans Br<sub>2</sub> puis chauffer le liquide jaune obtenu (chlorure de brome). HCl s'en dégagera et il restera HBr (le chlorure de Brome est soluble dans l'eau et l'éther l'en enlève. Avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> il donne de l'oxygène).

3°) Dans un ballon, placer un mélange de 1 part de P rouge + 4 parts de sable. Humecter d'un peu d'eau légèrement chaude. Recouvrir éventuellement d'une très fine couche de sable sec. Ensuite, laisser tomber très lentement (goutte par goutte et en surveillant en continu) du Br<sub>2</sub>. A chaque goutte se produit en fait une petite explosion. Le gaz est recueilli après passage sur P rouge humide mélangé à du sable ou de la ponce. Le sable pourra être jeté dans un peu d'eau et le liquide qui surnagera pourra être recueilli (HBr en solution).

4°) Placer dans un ballon un mélange de benzène et poudre de fer. Par un entonnoir à robinet, faire couler du brome. Prévoir une sortie courte qui rejoint de suite un tube en U dans lequel on a placé de l'eau. HBr se dégage et se dissout dans l'eau du tube en U. La réaction ne s'amorce pas nécessairement

immédiatement, mais dès qu'elle l'est il faut avoir soin de refroidir énergiquement afin que le benzène ne distille pas. Ensuite, la réaction devient paisible et il faut parfois même chauffer au bain marie. Il s'agit là d'une réaction difficile et à mauvais rendement qui doit donc rester une curiosité de laboratoire.

REMARQUES : a) la solution de HBr dans l'eau doit se faire à l'aide d'un tube arrivant juste au-dessus de la surface du liquide. Le mieux est de refroidir énergiquement l'eau tout en l'agitant avec agitateur magnétique, ce qui facilite la concentration.

b) HBr étant plus lourd que l'air on remplit facilement un récipient en l'y laissant "couler"

### **AMMONIAC - $\text{NH}_3$**

1°) Faire chauffer de l'ammoniaque dans laquelle on a mis quelques morceaux de charbon de bois et qq gouttes de NaOH.

2°) chauffer un mélange intime de chaux vive et de chlorure d'ammonium ou une bouillie épaisse de chaux éteinte et de chlorure d'ammonium.

REMARQUE IMPORTANTE : dessécher uniquement avec CaO ou NaOH solide, jamais par  $\text{CaCl}_2$  qui absorbe  $\text{NH}_3$ . Certains auteurs conseillent de faire passer le gaz dans une solution de potasse caustique concentrée qui est censée dissoudre peu  $\text{NH}_3$  mais retenir en partie l'eau. Ce système me semble cependant peu pratique.

### **SULFURE D'HYDROGENE OU ACIDE SULFHYDRIQUE - $\text{H}_2\text{S}$**

1°) Faire réagir FeS sur HCl (1 vol de HCl pour 1 vol  $\text{H}_2\text{O}$  minimum). Si on opère dans un Kipp, il faut utiliser un acide bien dilué pour éviter que HCl gazeux réagisse en continu sur FeS et fasse déborder le Kipp au fil des semaines. Rien à craindre cependant si l'on utilise régulièrement cet appareil.

2°) Faire réagir sulfure d'antimoine noir pulvérisé sur HCl. La réaction commence à froid puis il faut chauffer.

3°) Certains auteurs recommandent de faire réagir FeS sur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  très dilué (1 vol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour 15 d'eau); mais cette réaction n'est pas à conseiller car elle provoque l'apparition de composés qui la ralentissent assez rapidement.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec  $\text{CaCl}_2$  et ne laver que dans peu d'eau,  $\text{H}_2\text{S}$  y étant soluble.

### **MONOXYDE DE CARBONE - CO**

1°) Un moyen simple et économique (mais rarement cité) est le suivant : faire un mélange de 1 part d'acide citrique bien sec et 4 parts d'acide sulfurique concentré. Chauffer lentement et par intermittence pour ne jamais dépasser 40° car au-delà il se formerait d'autres produits, dont de l'acétone. On obtient ainsi un dégagement considérable de CO tandis que le liquide prend une belle couleur jaune. Quand le liquide prend une coloration brune, il faut cesser l'expérience car il se dégagerait alors du  $\text{SO}_2$  et d'autres substances. On constate, à l'odeur, qu'il s'est formé de l'acide acétique.

2°) Faire arriver petit à petit de l'acide formique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  légèrement chauffé sans dépasser 1/5 du volume de départ de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On peut également faire un mélange des deux acides à froid et chauffer progressivement à feu doux.

3°) Faire chauffer un mélange de 1 part de ferrocyanure de K + 3 parts  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.

REMARQUE IMPORTANTE : Dessécher sur NaOH et laver dans solution de NaOH qui absorbe l'éventuel  $\text{CO}_2$  ou l'acide qui se serait échappé.

### **DIOXYDE DE CARBONE OU GAZ CARBONIQUE - $\text{CO}_2$**

1°) Faire réagir HCl dilué sur du marbre blanc.

On recommande habituellement d'utiliser du marbre bien blanc, non veiné, afin d'éliminer diverses impuretés gazeuses résultant de la réaction de l'acide sur divers constituants métalliques contenus dans le marbre. Dans la pratique, il n'est pas toujours aisé de se procurer du marbre bien blanc. Il peut

cependant aisément être remplacé par les galets blancs fréquemment utilisés en décoration et qu'on trouve désormais dans beaucoup de magasins de bricolage. Ils sont souvent d'une qualité supérieure en carbonate de calcium.

2°) Faire réagir divers acides sur bicarbonate de Na.

REMARQUE IMPORTANTE : Dessécher sur  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{CaO}$  après avoir lavé à l'eau ou dans une solution de bicarbonate de Na.

## DIOXYDE DE SOUFRE OU GAZ SULFUREUX - $\text{SO}_2$

1°) Dans un ballon, faire chauffer du cuivre, du mercure ou du soufre avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré

NB : on peut récupérer le sulfate de cuivre de sa solution en le précipitant par l'alcool et en laissant ce dernier s'évaporer.

2°) Faire tomber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur sulfite de Na. Malheureusement il se forme assez rapidement une croûte en surface qui s'oppose quelque peu au libre dégagement du gaz. Le mieux est de verser l'acide sur une solution saturée du sulfite en agitant celle-ci à l'aide d'un agitateur magnétique, ce qui permet, en faisant varier la vitesse de rotation de l'aimant, de moduler quelque peu le dégagement gazeux. L'agitation "arrache" en effet à la solution une grosse partie du gaz qui tend à s'y dissoudre dès sa formation.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec  $\text{CaCl}_2$  et ne pas laver.

## AZOTE - $\text{N}_2$ (Ou "nitrogène" comme on dit erronément dans les traductions de films anglo-saxons)

L'azote est sans doute le gaz le moins réactif de tous ceux qu'on utilise habituellement au laboratoire. En préparer n'est donc, généralement, qu'une simple démonstration à titre de curiosité.

1°) Tout en chauffant lentement, verser une solution concentrée de chlorure d'ammonium sur du nitrite de sodium solide auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque.

2°) Voici un autre moyen de préparer de l'azote qui repose cette fois sur des réactions de chimie organique. On commence par préparer de l'hypobromite de sodium en mélangeant une solution d'un volume X de  $\text{NaOH}$  de  $d = 1,33$  à son double de volume d'eau et en y versant lentement un volume X/2 de brome en mélangeant bien (agitateur magnétique) et en maintenant très froid (glace pilée ou réfrigération par l'eau). On fera couler l'hypobromite fraîchement préparée (elle ne se conserve pas) dans une solution faible d'urée. Le dégagement de  $\text{N}_2$  est immédiat.

3°) Dans une solution d'urée assez concentrée placée sur agitateur magnétique, on verse de l'hypochlorite de soude. Il se dégage de l'azote malheureusement mélangée de  $\text{CO}_2$ . Mais le  $\text{CO}_2$  peut être aisément piégé par des réactions auxquelles  $\text{N}_2$  n'est pas sensible. Ce peut être d'ailleurs une bonne méthode pour illustrer la séparation de deux gaz. On peut par exemple piéger le  $\text{CO}_2$  par de l'eau de chaux puis l'en dégager à nouveau par  $\text{HCl}$ .

4°) Verser une solution d'ammoniaque très diluée dans de l'eau de brome permet également d'obtenir un dégagement d'azote ; mais c'est d'un rendement très faible.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher au  $\text{CaCl}_2$  et laver dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué auquel on a mélangé du dichromate de K.

## MONOXYDE D'AZOTE ou OXYDE D'AZOTE, VOIRE OXYDE NITRIQUE - $\text{NO}$

1°) Faire réagir sur du cuivre  $\text{HNO}_3$  étendu d'un peu plus de la moitié de son volume en eau. Il n'est pas commode d'essayer de récupérer ensuite le nitrate de cuivre qui est un sel déliquescent. Si néanmoins on veut essayer de le faire, il faudra faire chauffer jusqu'à réduire au maximum, puis filtrer et placer dans un dessiccateur.

2°) Dissoudre 130 gr de nitrite de K dans 500ml  $\text{H}_2\text{O}$  que l'on met dans un ballon maintenu à  $45^\circ$ . Y faire couler une solution concentrée de sulfate ferreux additionnée de 10cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.

3°) Faire couler goutte à goutte  $\text{HNO}_3$  concentré dans une solution bouillante de sulfate ferreux additionnée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les bonnes proportions sont 50gr sulfate de fer + 50 ml d'eau et 25 ml  $\text{HNO}_3$  concentré pour un ballon de 1/2 L.

4°) faire tomber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sur du nitrite de sodium solide.

REMARQUES IMPORTANTES : a) Dans tous les cas, prévoir nécessairement un flacon laveur à eau pour éliminer le  $\text{NO}_2$  qui se forme immédiatement au contact de l'air. On sèche successivement dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur et on recueille sur eau salée.

b) NO peut être accumulé dans une solution assez concentrée de sulfate ferreux avec laquelle il forme un complexe brun. Il suffit de chauffer pour dissocier.

### DIOXYDE D'AZOTE - $\text{NO}_2$ ET PEROXYDE D'AZOTE - $\text{N}_2\text{O}_4$

Ces deux gaz très toxiques qui attaquent sévèrement les poumons, correspondent à un dimère et sont toujours plus ou moins présents ensemble, à volumes divers (selon la température). Ce sont eux qui constituent généralement ce que l'on appelle les "vapeurs nitreuses" rougeâtres qui se dégagent dans un grand nombre de réactions où intervient l'acide nitrique ou des nitrates.

- Chauffer du nitrate de plomb dans un creuset pour le dessécher. Le placer ensuite dans un tube en verre peu fusible après l'avoir mélangé de sable bien sec (afin que l'oxyde de plomb qui se formera puisse s'unir à la silice du sable plutôt qu'à celle du verre qui risquerait de se percer). Chauffer. Les vapeurs rouges sont recueillies dans un petit ballon à 2 tubulures énergiquement refroidi. L'hyppoazotite se liquéfie en un liquide rouge ou se cristallise (attention au bouchage du tube amenant le gaz dans le ballon) et l'oxygène se dégage par la seconde tubulure. Si l'on ajoute de l'eau, on a une formation de  $\text{NO}_2 + \text{HNO}_3$

### PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE NITREUX OU GAZ HILARANT - $\text{N}_2\text{O}$

1°) Chauffer prudemment et de manière uniforme du nitrate d'ammonium jusqu'à fusion puis arrêter l'échauffement (Car au-delà de  $290^\circ$  il y a risque d'explosion). Toujours travailler avec de faibles quantités (+/- 30 gr).

Pelouze a suggéré une variante moins dangereuse (pas de risque d'explosion) mais qui donne un gaz moins pur : on chauffe le nitrate d'ammonium mélangé d'un excès d'acide sulfurique concentré.

2°) faire réagir  $\text{HNO}_3$  dilué sur du zinc (gaz impur).

REMARQUE IMPORTANTE : Laver dans deux flacons distincts avec solution  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  ainsi que solution de KOH.

### TRIOXYDE D'AZOTE OU TRIOXYDE DE DIAZOTE OU ANHYDRIDE AZOTEUX - $\text{N}_2\text{O}_3$

1°) Faire couler 8 parts de  $\text{HNO}_3$  de densité 1,35 sur 1 part d'amidon. Le produit obtenu est instable et souvent mélangé car la température exerce sur lui diverses transformations. Il convient donc de le recueillir vers  $-2^\circ$  où il se présente alors sous la forme d'un liquide indigo. Ce n'est donc pas véritablement un gaz au sens habituel que l'on donne à ce vocable. Si on le recueille dans de l'eau à presque  $0^\circ$ , il donne un liquide bleu instable lui aussi constitué principalement d'acide nitreux. La réaction de l'acide nitrique sur l'amidon (ou le sucre qui peut lui être substitué) donne également naissance, dans certaines conditions, à une substance explosive. Compte tenu de l'instabilité des produits obtenus, du danger d'explosion et de l'inutilité pratique du  $\text{N}_2\text{O}_3$ , il vaut mieux s'abstenir ou effectuer, par simple curiosité scientifique, sur de très faibles quantités. Remarque : Si  $\text{HNO}_3$  est étendu de 7 à 8x son volume d'eau, son action prolongée sur l'amidon, à chaud, donne de l'acide oxalique.

2°) Dans une solution aqueuse de nitrite de Na à 20%, faire couler peu à peu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. NO et  $\text{NO}_2$  se dégagent et se combinent en  $\text{N}_2\text{O}_3$  dans un récipient maintenu à  $-20^\circ$ .

### METHANE - $\text{CH}_4$

Il n'est guère utile de préparer du méthane au laboratoire car ce gaz est le composant principal du gaz naturel qui sert à alimenter les bec bunsen. Néanmoins, voici un procédé simple bien que peu rentable...

1°) On écrase dans un mortier 1 part de chaux vive, une part d'acétade de Na et une part de KOH. On mélange bien le tout et on chauffe dans une éprouvette qui sera généralement perdue. En effet, une partie du mélange fond et attaque le verre. Le gaz commence alors à se dégager.

2°) Une autre méthode consiste, disent certains auteurs, à plonger des morceaux de carbure d'aluminium dans de l'eau tiède. Le problème est qu'il est très difficile de se procurer du carbure d'aluminium. Je n'ai pu expérimenter cette méthode et ne peux donc fournir aucun commentaire utile à ce sujet.

## ACETYLENE - $C_2H_2$

- On fait couler de l'eau sur des morceaux de carbure de calcium, substance qu'il est aidé de se procurer mais qu'on doit conserver bien au sec.

## ETHYLENE - $C_2H_4$

1°) En refroidissant et en agitant sans arrêt, verser lentement 1 part d'éthanol absolu dans 5 parts  $H_2SO_4$  puis laisser refroidir. Faire chauffer avec des fragments de pierre ponce afin de mieux répartir la chaleur. Le gaz qui s'échappera devra être lavé dans de l'eau de chaux puis  $H_2SO_4$  concentré.

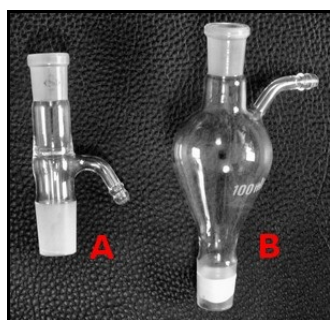
2°) Chauffer un mélange de 4 parts d'acide borique avec une part d'alcool à 97-98°.

### 3.3. LE MATERIEL A UTILISER

Classiquement, les ouvrages de chimie indiquent que pour produire un gaz il suffit d'un vase quelconque muni d'un bouchon à deux trous dont l'un d'eux laisse passer un entonnoir à robinet tandis qu'un simple tube à dégagement sort du second trou et conduit éventuellement à un flacon laveur ou à une colonne à dessécher.

Dans la pratique, ce montage ne convient pas bien. Non seulement le caoutchouc des bouchons est attaqué sévèrement par  $Cl_2$  ou  $HNO_3/NO/NO_2$  et devient dur et cassant, mais le bouchage n'est pas toujours parfait et de légères fuites peuvent être constatées rien qu'à l'odeur. Il y a encore d'autres inconvénients pratiques. Parfois, la pression nécessaire pour pousser le liquide du flacon laveur est telle qu'elle fait obstacle à l'écoulement du liquide hors de l'entonnoir à robinet qui n'est jamais d'un bien gros volume et qui doit donc parfois être plusieurs fois rempli en cours d'expérience. Pire : quand la pression nécessaire pour faire refluer le liquide est inférieure dans le petit entonnoir à robinet par rapport au flacon laveur, on risque des projections acides du fait que le gaz s'échappera alors par l'entonnoir en projetant alors le liquide y contenu. Pour ces raisons, je propose un montage plus sécuritaire.

On utilisera un erlenmeyer de 250 à 500 ml, voire 1L selon les cas (c'est-à-dire selon la quantité de gaz à produire qui est souvent fonction de la durée de l'expérience et selon les types de réactifs employés car il faut plus de volume disponible pour une réaction d'un liquide sur un liquide que pour une réaction d'un liquide sur un solide).



Le col de cet erlenmeyer sera muni d'un rodage normalisé dans lequel sera placée une allonge classique semblable à celle désignée sous "A" ci-contre ou, mieux, une allonge fabriquée spécialement par un souffleur du type de celle désignée sous B. Une ampoule à robinet d'un volume de 100 à 250ml et munie d'un rodage inférieur sera placée dans le col supérieur de cette allonge. Les joints, en téflon sanitaire, assureront un bouchage parfait et l'ampoule aura un contenu suffisant pour assurer la pression nécessaire à l'écoulement du liquide ainsi qu'une quantité suffisante de réactif pour toute la durée d'une longue expérience.

## 4. QUELQUES AUTRES PREPARATIONS UTILES

Il arrive parfois qu'un chimiste amateur ou un enseignant se trouve dans la nécessité de fabriquer certains réactifs ou mélanges que les firmes spécialisées ne fabriquent que sur demande ou qu'elles ne proposent qu'à prix très élevé et/ou dans des conditionnements inadaptés aux petits laboratoires. L'élaboration de ces réactifs et mélanges exige de connaître certains "trucs" pratiques que les manuels ne mentionnent pas toujours. Voici donc quelques informations utiles...

### PREPARER $\text{HNO}_3$ FUMANT :

Prendre un certain poids de nitrate de potassium. Y ajouter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la même proportion multipliée par 1,5 ou 2. Distiller sans dépasser  $125^\circ$

Truc : pour activer la réaction, ajouter 3 gr d'amidon par 100 gr de salpêtre

On peut également utiliser  $\text{NaNO}_3$ , mais alors les proportions sont plutôt 25gr  $\text{NaNO}_3$  + 30 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Si l'on veut un acide de forte concentration, il ne faut pas poursuivre jusqu'à ce que la réaction s'arrête. Si l'acide est coloré, on y fait passer  $\text{CO}_2$  gazeux qui entraîne mécaniquement les vapeurs rutilantes dissoutes.

Pour préparer l'acide fumant, on peut également distiller  $\text{HNO}_3$  ordinaire avec 3x son volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. On ne recueille que la moitié du  $\text{HNO}_3$  de départ. Ce volume est ensuite mélangé à 1x son volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et distillé à nouveau. On ne recueille qu'un peu moins du volume de  $\text{HNO}_3$  de départ. S'il est coloré, on peut le mélanger à de l'oxyde de Pb (acide plombique des anciens chimistes) qui donnera un nitrate de Pb insoluble. Le procédé est fastidieux et peu rentable, mais il permet d'obtenir de petites quantités d'un acide qu'il n'est pas évident d'obtenir et de conserver sans risques.

### MELANGE $\text{H}_2\text{SO}_4$ + ALCOOL(S)

Il arrive assez fréquemment, en chimie organique, que l'on soit obligé de partir d'un mélange entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et un alcool (souvent éthylique). Ce mélange doit impérativement s'effectuer comme suit : verser l'alcool dans un récipient qui est refroidi énergiquement (bain de glace + sel). Y verser ensuite l'acide très lentement en agitant sans cesse. Et ceci afin d'éviter toute réaction entre ces deux substances qui pourrait nuire par la suite. Utiliser ce mélange au plus tôt.

### NITRATE MERCUREUX :

Pour le préparer, on laisse agir un excès de mercure dans une solution  $\text{HNO}_3$  étendue de moitié son volume d'eau et refroidie dans de la glace. Il se dégage d'abondantes vapeurs rouges dangereuses à



respirer (elles attaquent les poumons). On laisse agir jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux blancs et on conserve tel quel après avoir enlevé le mercure. Ces cristaux peuvent se dissoudre dans un peu d'eau chaude mais se dissocient en cas de volume d'eau trop important. On peut également les dissoudre dans  $\text{HNO}_3$  et il peut être commode, dans la pratique, d'utiliser une telle solution acide qui peut alors être diluée.

Un autre auteur préconise la méthode suivante : mélanger 30gr de Hg avec 50ml de  $\text{H}_2\text{O}$  puis ajouter 50ml  $\text{HNO}_3$  à 53%. En fin de réaction, chauffer légèrement. Si tout le Hg n'a pas disparu ou s'il se forme une coloration ou un précipité jaune d'oxyde de Hg, ajouter une goutte de  $\text{HNO}_3$ . Ensuite, chauffer lentement jusqu'à ce que la solution soit réduite à 20ml. Laisser refroidir puis placer dans un bain de glace pour précipiter le maximum de sel puis ajouter deux fois le même volume d'acétone glacée. Ensuite laisser sécher les cristaux obtenus à l'air libre et sur papier filtre.

Le nitrate mercurieux devient "réactif de Million" lorsqu'il est préparé comme suit : mélanger 10ml de Hg à 188ml de  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,42$ ). Chauffer légèrement à la fin si nécessaire puis diluer le liquide vert dans deux fois son volume d'eau. Une substance organique chauffée à 50-55° avec ce réactif donne un précipité rouge brique si elle contient de la tyrosine (qu'on trouve dans les bananes, les amandes, les produits laitiers...).

### **NITRATE MERCURIQUE :**

Pour le préparer, on fait agir le mercure sur  $\text{HNO}_3$  à chaud puis on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Ne pas respirer les gaz rougeâtres qui se dégagent en abondance.

### **MELANGE SULFOCHROMIQUE :**

Ce liquide sert souvent à nettoyer la verrerie. On mélange 80 gr de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à 270 gr  $\text{H}_2\text{O}$  et on y fait fondre 60gr  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ce liquide est aussi mobile que l'eau. A la longue, des cristaux peuvent se déposer au fond de la bouteille. Un autre auteur conseille de porter 500 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à +/- 150° jusqu'à ce que les premières vapeurs blanches apparaissent puis ajouter par petites quantités le dichromate réduit en poudre jusqu'à obtention d'un liquide sirupeux (il faut dans ce cas +/- 80 gr de dichromate). Sirupeux, ce mélange est nettement plus délicat à utiliser en raison des dangers du mélange d'acide concentré avec de l'eau. A déconseiller donc.

### **ACIDE CHROMIQUE :**

Dans un erlenmeyer, on prépare une solution saturée de bichromate de potassium chauffée à 50° C puis on y verse, par petites portions et en agitant sans cesse, un volume d'acide sulfurique concentré égal à une fois et demie le volume précédent. Le mélange s'échauffe beaucoup. On le transvase alors dans un bécher de forme haute et on laisse refroidir en plaçant un cristalliseur ou un grand verre de montre par-dessus. Peu à peu, de longues aiguilles rouges d'acide chromique se déposent tandis qu'il reste, en solution, un sel acide. Lorsque ce dépôt est achevé, on verse le maximum de liquide puis on agite en tournant afin de tapisser les parois du bécher avec les cristaux rouge de telle sorte que, par gravité, le maximum de liquide coule dans le bas du bécher et qu'on puisse ensuite le jeter. Au final, quand il ne reste presque plus de liquide, on peut récolter les cristaux à l'aide d'une lamelle de verre, et les laisser encore un peu dégourdir sur un morceau de brique poreuse ou un tesson de pot de fleur. Ces aiguilles rouges sont de l'anhydride chromique qui enflamment l'alcool versé par-dessus. Grâce à ces cristaux, on peut préparer une solution aqueuse d'acide chromique qui contiendra forcément un peu d'impuretés, l'élimination complète de la solution saline étant quasi impossible. Une autre méthode consiste à placer le mélange chaud dans une large ampoule à robinet, de tapisser les parois de celle-ci des cristaux, de laisser ensuite s'écouler le maximum de liquide par le robinet avant de refermer ce dernier pour dissoudre les cristaux dans un peu d'eau.

### **POTASSE ALCOOLIQUE :**

Il faut dissoudre +/- 40 gr de KOH dans 40 à 50 ml d'eau puis ajouter 1L d'alcool à 97°. On laisse décanter pendant 3 jours pour laisser tomber au fond le carbonate de potassium présent et on transvase. A conserver peu de temps à l'abri de la lumière et de l'air dans des flacons en PVC noirs car, au fil des

jours, la solution s'altère en devenant brunâtre.

### **CHAUX SODEE :**

On "éteint" de la chaux vive avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée puis on calcine dans un creuset de porcelaine pour chasser complètement l'eau et on place dans un flacon en PVC bien hermétique. La "chaux potassée" s'obtient de la même manière.

### **SULFATE FERREUX :**

Le sulfate ferreux ne se conserve pas aisément en solution, ni même à l'état cristallisé car il se transforme en sulfate ferrique couleur rouille. Voici une méthode pour conserver une solution qui ne se transformera pas en sulfate ferrique.

On commence par dissoudre du sulfate ferreux impur (contenant du sulfate ferrique) dans de l'eau, celle-ci ne nécessitant pas d'avoir été bouillie au préalable pour enlever l'oxygène. La solution, comme d'habitude, sera trouble et jaunâtre à cause du sulfate ferrique qui s'y trouve. On filtre pour éclaircir puis on y fait barboter en quantité  $\text{SO}_2$ . On ferme le flacon. Si la solution est faible, en moins de 24h elle deviendra vert tendre et parfaite pour l'usage habituel. Si la solution est concentrée, elle restera longtemps jaunâtre, mais deviendra verte peu à peu (quinze jours ou davantage). Cette solution, qui n'est pas à proprement parler une solution de sulfate ferreux puisqu'elle contient  $\text{H}_2\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conviendra cependant parfaitement, dans la plupart des cas, pour les expériences démonstratives faisant appel à une solution de sulfate ferreux. Il appartiendra au professeur d'informer (ou non) ses élèves, du "truc" utilisé. Certains "mensonges pédagogiques" peuvent parfois être utiles... mais un temps seulement ; car sinon la confiance entre élèves et professeur peut s'en trouver détruite.

### **SULFURE DE SODIUM OU D'AMMONIUM :**

On part de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou de  $\text{NaOH}$  en solution. On divise en deux parts "égales", l'une étant cependant un peu plus grande que l'autre. Dans cette part la plus grande, on fait passer  $\text{H}_2\text{S}$  à l'excès puis on ajoute la seconde solution. La solution de sulfure d'ammonium solubilise aisément le soufre à froid en se transformant en polysulfure rougeâtre. Un excellent moyen de nettoyer de la verrerie à laquelle s'est accroché un voile de soufre...

### **PREPARATION DU CUIVRE :**

Beaucoup de tuyaux ou de feuilles de cuivre que l'on trouve dans le commerce sont désormais traités afin d'éviter leur oxydation rapide. Avant d'effectuer des expériences avec des feuilles de cuivre ou des morceaux de tuyaux de cuivre, il faut donc toujours commencer par enlever la couche protectrice dont le métal est recouvert en usine. Pour cela, on place les morceaux de cuivre dans  $\text{HNO}_3$  concentré que l'on fera chauffer jusqu'à ce que le cuivre commence à être attaqué. On séparera alors le cuivre de l'acide en vidant le contenu du vase dans un entonnoir et on rincera énergiquement les morceaux de cuivre qui y seront restés bloqués pour éliminer toute trace d'acide. Les morceaux de cuivre sont ensuite séchés très rapidement à l'aide d'un sèche-cheveux puis enfermés dans un flacon bien hermétique. Il vaut mieux réaliser ce "nettoyage" du cuivre en plein air et "en apnée" afin d'éviter absolument de respirer les grandes quantités de vapeurs rougeâtres qui se forment assez rapidement.

### **CHLORURE DE CUIVRE I et II :**

1) On fait chauffer 1 partie de sulfate de Cu II, 1 partie de Cu, 2 parties de  $\text{NaCl}$  et 10 parties d'eau distillée, le tout étant acidulé de qq gouttes de  $\text{HCl}$ . On laisse bouillir jusqu'à décoloration du liquide ou plus souvent jusqu'à ce qu'il reste une couleur tirant entre le vert et le brun. Ce liquide, encore chaud, est versé dans 20x son volume d'eau bouillie au préalable (pour la priver d'air) qui aura été acidulée de 1/20e de  $\text{HCl}$ . Immédiatement se précipite un sel blanc qui est du  $\text{CuCl}$ . On laisse décanter et on recueille ce sel en le faisant sécher aussi rapidement que possible. On peut aussi le dissoudre immédiatement soit dans  $\text{HCl}$  (la liqueur redevient brun-vert) soit dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  (la liqueur devient bleue et constitue dès lors un réactif de l'acétylène avec laquelle elle forme un précipité rouge brique d'acétylure de cuivre).

Dans l'expérience ci-dessus, si l'on remplace NaCl par KBr on obtient du bromure de Cuivre I ( $\text{BrCu}$ )  
2) On peut encore faire chauffer Cu dans HCl liquide additionné de qq gouttes de  $\text{HNO}_3$ . Si, dans la liqueur froide, on fait passer  $\text{Cl}_2$ , on obtient du chlorure bleu  
3) On prépare deux solutions saturées d'égale volume, l'une de NaCl et l'autre de  $\text{CuSO}_4$ . On les mélange  $\rightarrow$  liquide vert composé à la fois de sulfate de sodium et de chlorure de cuivre en solution. Si on verse ce liquide dans beaucoup d'eau bouillie, le  $\text{CuCl}$  blanc se précipite. Après l'avoir lavé à l'eau bouillie, on peut le recueillir et le dissoudre soit dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou HCl, selon les modalités habituelles du  $\text{CuCl}$ .

## **CARBONATE DE CUIVRE ET CHLORURE DE CUIVRE II :**

- Dans un ballon où l'on a versé une solution de sulfate de cuivre, on verse peu à peu une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Il se forme un précipité bleu clair et il se dégage beaucoup de  $\text{CO}_2$  qui fait mousser le liquide. Après avoir laissé reposer le précipité, on ajoute un peu de solution de carbonate alcalin si le liquide qui surnage est encore coloré en bleu par du sulfate de cuivre. Il est cependant préférable de décarter à plusieurs reprises et de poursuivre cette opération successivement dans d'autres vases afin d'être certain, un moment donné, de ne pas ajouter trop de solution alcaline. On rassemble enfin toute la masse précipitée et on décante une fois encore puis on lave à l'eau pour enlever ce qui n'a pas été précipité. Il faut ensuite faire bouillir le précipité qui va alors devenir vert. C'est le "vert minéral" des peintres, à savoir un carbonate bibasique de cuivre de même composition que la malachite. L'expérience peut s'arrêter là. Mais on peut également ajouter progressivement HCl de telle manière que le précipité se dissoudra. Quand il est presque entièrement dissout, on décante pour recueillir le liquide vert émeraude obtenu qui sera à son tour dilué dans l'eau et deviendra bleu. On aura obtenu cette fois du chlorure de cuivre II.

## **CHLORURES D'ETAIN ( Chlorure Stanneux $\text{SnCl}_2$ et Chlorure stannique $\text{SnCl}_4$ ) :**

On laisse réagir de l'étain en excès dans HCl concentré. Lorsque la réaction est achevée, on fait bouillir pour chasser HCl en surplus. On conserve tel quel ou on étend, avec 4x le même volume d'eau acidulée de 1/20 HCl. Le flacon de conservation doit contenir un peu d'étain et être exempt d'air. Attention : ce chlorure stanneux se transforme peu à peu en chlorure stannique en absorbant de l'oxygène dissout dans l'air ou l'eau.

Le chlorure stannique, quant à lui, est préparé en faisant passer  $\text{Cl}_2$  parfaitement sec sur de l'étain chauffé dans un tube à boule en verre muni à son extrémité d'un rodage normalisé auquel on aura fixé une allonge conduisant à un flacon bien refroidi. Dès que l'étain s'est "enflammé", on peut arrêter de chauffer, la réaction continuant d'elle-même. Le liquide qui "distille" a été appelé la liqueur fumante de Libavius parce qu'il émet de fortes vapeurs blanches au contact de l'air.

## **SULFOCARBONATE (THIOCARBONATE) DE POTASSIUM OU SODIUM :**

- Dissoudre 50gr de KOH dans 200cc  $\text{H}_2\text{O}$  et faire deux parts égales. Saturer la première avec  $\text{H}_2\text{S}$  puis mélanger la seconde à la première. On a obtenu une solution de sulfure de K. On ajoute alors 30 gr  $\text{CS}_2$  et on laisse agir une nuit. On chauffe à reflux pendant une heure et on laisse reposer. Les cristaux de sulfocarbonate se déposent. Ils sont solubles dans  $\text{H}_2\text{O}$

### **QUE SIGNIFIE : CHAUFFER A REFLUX ?**

Il s'agit de chauffer un liquide dans un flacon surmonté d'un réfrigérant vertical de telle sorte que les vapeurs retombent (refluent) en continu dans le flacon.

- On commence par préparer une solution de monosulfure de sodium en faisant passer un excès de  $\text{H}_2\text{S}$  dans un peu plus de la moitié d'une solution aqueuse de NaOH à laquelle on ajoute, ensuite, l'autre partie de la solution du départ. Puis on ajoute  $\text{CS}_2$  dans la proportion de 8 parties pour 11 de monosulfure. On plonge aussitôt dans un bain d'eau à 40-50° et on place le tout sur agitateur magnétique afin d'agiter fortement. Peu à peu on voit se développer une couleur rouge. Quand cette couleur est bien intense, on décante pour éliminer tout ce qui n'est pas de cette couleur. Comme telle, cette solution risque d'être

toujours mélangée à du monosulfure. Elle n'est donc à recommander qu'à des fins démonstratives.

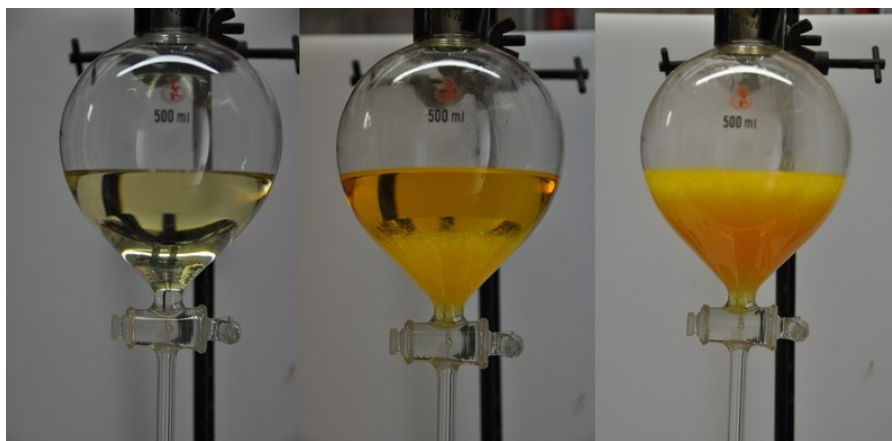
- Pour obtenir le sel plus pur, on peut partir d'une solution de NaOH dans l'alcool. Mais il faut veiller à ce que cette solution ne soit pas trop concentrée car si c'est le cas il faudra mélanger avec beaucoup de  $\text{CS}_2$ . Ce mélange se fait sur agitateur magnétique. Progressivement, la couche jaune vient surnager. On fait alors s'évaporer rapidement le surplus de  $\text{CS}_2$ . Cette opération peut se faire à l'air libre en s'aidant simplement d'un ventilateur ou d'un sèche cheveux réglé sur la position "froid."

### **SULFOCARBONATE D'AMMONIUM :**

On commence par saturer de  $\text{NH}_3$  bien desséché une certaine quantité d'alcool absolu placée dans une grande ampoule à décanter. Ensuite, on y verse une quantité de sulfure de carbone équivalente à 1/10 du volume d'alcool primitivement utilisé. Vient alors la partie la plus délicate de l'opération...

On mélange les deux liquide en secouant brièvement, mais pas trop énergiquement, puis on ferme l'ampoule à l'aide d'un bouchon traversé par un tube de sûreté. Le liquide devient de plus en plus jaune, s'échauffe, puis donne enfin un précipité cristallins couleur jaune soufre de sulfocarbonate d'ammonium. La réaction peut être progressive ou tumultueuse, selon la température. Certains auteurs recommandent de placer l'ampoule dans la glace fondante mais cela ne me semble pas vraiment nécessaire.

On laisse s'écouler le surplus de liquide. On lave deux ou trois fois à l'éther et on laisse encore s'écouler le surplus. On dissout immédiatement dans l'eau le beau précipité et on décante la partie d'éther qui surnage. La solution est rouge mais redevient jaune assez rapidement. Si on laissait le précipité à l'air libre pour peu à peu cristalliser, il se transformerait lentement en libérant  $\text{H}_2\text{S}$ . La solution elle-même ne se conserve pas car elle rougit puis brunit assez rapidement...



Préparation du sulfocarbonate d'ammonium (2<sup>e</sup> partie)

### **PREPARATION DU SULFOCYANURE (SULFOCYANATE OU THIOCYANATE) DE SODIUM :**

- Dans un creuset, on fait chauffer du cyanure de sodium. Quand il commence à fondre, on y verse un excès de soufre en poudre. Le soufre s'enflamme en dégageant pas mal de  $\text{SO}_2$ . On touille le mélange à l'aide d'un agitateur en verre et on coupe le chauffage. On verse, sans trop tarder, le liquide enflammé dans de l'eau distillée (une couche de 3 cm) puis on filtre. On peut également récupérer de la substance utile en lavant le creuset refroidi avec un peu d'eau. On obtient ainsi une solution de sulfocyanate de Na qui est un réactif très sensible des sels ferriques → coloration rouge sang. Au final, le creuset doit être nettoyé en chauffant jusqu'à disparition complète du soufre puis à froid avec la liqueur sulfo-chromique.

## 5. COMBUSTIONS D'UN GAZ

- Lorsque le flacon où il est produit est bien purgé de son air (sinon risque d'explosion), on enflamme l'hydrogène sortant du tube de dégagement qui a été effilé sous forme de bec. La flamme est bleue, peu visible. On place une petite cloche au-dessus de cette flamme, sans que celle-ci, très chaude, approche de trop près la cloche qui pourrait éclater. On voit des gouttelettes d'eau se former et couler le long des parois de la cloche.

- Voici comment réaliser l'expérience dite de l'orgue à hydrogène. On allume l'hydrogène à l'extrémité d'un tube de verre placé verticalement et qui mesure au moins cinquante centimètres de long. Autour de ce tube et de la flamme qui le couronne, on fait monter et descendre verticalement un tube en verre de plus ou moins cinq centimètres de diamètres et de 40 à 50 cm de long. Selon qu'on soulève ou qu'on abaisse ce tube par rapport à la flamme, il se produit des sons divers engendrés par les mouvements de l'air dans le tube.

- On fait passer un courant d'hydrogène par un tout petit ballon muni d'un bouchon à trois trous. Deux trous permettent l'arrivée du gaz au fond du ballon et sa sortie. Le troisième trou accueille un petit entonnoir à robinet fermé dont la partie sous le robinet est remplie d'eau (pour éviter un apport d'air) tandis que la partie au-dessus contient du benzène. Lorsque tout l'appareil est bien purgé d'air, l'hydrogène est enflammé à la sortie du petit ballon. La flamme est peu visible. Dans le ballon, on fait alors couler l'eau puis quelques gouttes de benzène. Aussitôt la flamme de l'hydrogène devient très claire, jaunâtre et fuligineuse.

- De l'acétylène est enflammé juste à la sortie du tube de dégagement. La flamme est bien visible, d'un jaune rougeâtre, et répand d'abondantes fumées noires qui, recueillies dans une cloche ou sur la surface d'une assiette, se révèlent être du carbone. A l'aide d'une poire en caoutchouc, on peut insuffler lentement de l'air au niveau de la sortie du tube en verre. On constate alors que la flamme devient bleue et moins fuligineuse. Le mélange acétylène-oxygène est le principe de certains chalumeaux. Comparer avec le fonctionnement du bec bunsen (combustion du méthane).

- Du monoxyde de carbone est enflammé juste à la sortie du tube de dégagement une fois que l'appareil où il est produit a été bien purgé de l'air qu'il contenait (risque d'explosion si cette précaution n'est pas prise = coup de grisou dans les mines). On constate la couleur bleue pâle de la flamme.

## 6. MELANGES DE GAZ

- Prendre un grand ballon tricol qu'on place sur agitateur magnétique. Y verser 3 cm d'épaisseur d'eau ordinaire teintée en orange par une solution de rouge congo. Par un tube on y fait arriver  $\text{H}_2\text{S}$  et par un autre  $\text{Cl}_2$ . Attention : faire arriver  $\text{H}_2\text{S}$  d'abord car  $\text{Cl}_2$  seul risquerait de détruire la coloration originelle du rouge. Très vite, les deux gaz se combinent et forment  $\text{HCl}$ . L'indicateur rouge devient bleu. Si gaz  $\text{Cl}_2$  en excès, le bleu se décolore. Une couche de S se dépose sur les parois du ballon. (Voir en fin de l'ouvrage comment nettoyer un vase contenant un tel dépôt)



- Dans un ballon tricol plongé dans un mélange de glace et sel, on fait arriver  $\text{NH}_3$  bien sec et  $\text{H}_2\text{S}$ . En se mélangeant, ils produisent du sulfure d'ammonium blanc qui tapisse les parois. Si présence d'une légère humidité, devient jaune vert.

- Dans un grand flacon où on a mis un peu d'eau, on fait arriver à la fois du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{H}_2\text{S}$ . Une couche de soufre se dépose sur les parois et il se forme de l'eau (voir photo ci-contre).

- Dans une longue éprouvette pleine d'eau renversée sur une cuve, faire arriver  $\text{H}_2$  afin de la remplir au tiers. Puis, tout en travaillant désormais avec un éclairage aussi faible que possible, couvrir l'éprouvette d'un tube opaque et y faire arriver une quantité identique de  $\text{Cl}_2$ . Emporter le tout au soleil et retirer d'un coup brusque le tube opaque. Si la lumière solaire est forte, cela engendrera une vive explosion quasi instantanée. L'éprouvette sera généralement propulsée hors de la cuve et il ne faut donc surtout pas se trouver dans la trajectoire probable qu'elle suivra. On choisira de préférence une éprouvette en matière plastique transparente. La cuve elle-même pouvant être brisée par le choc, il est recommandé d'utiliser de préférence un bassin en PVC. La plus grande sécurité est obtenue quand on place l'ensemble cuve-éprouvette dans un local très sombre puis qu'on éclaire à distance l'éprouvette au moyen

d'un miroir réfléchissant la lumière solaire. Voilà en tout cas une expérience décrite dans nombre de manuels de chimie sans que les auteurs insistent assez sur sa dangerosité.

- Dans un ballon tricol plongé dans la glace, on fait arriver à la fois du  $\text{SO}_2$  et du  $\text{NH}_3$  bien sec. Il se forme une vapeur blanche puis un corps solide jaune terre de sienne de sulfite d'ammonium d'une composition cependant variable en fonction des proportions des deux gaz. Si le ballon n'était pas plongé dans la glace, on constaterait un échauffement de ses parois et le corps solide irait se déposer dans la tubulure de dégagement, plus froide, chose qu'il faut évidemment éviter. On peut pallier à ce problème et montrer l'élévation de température en faisant arriver les deux gaz dans une première chambre constituée d'un cylindre très court terminé par un rodage conduisant directement à un long tube (type colonne à distiller vide) qui pourra être refroidi aisément par divers moyens, y compris une circulation d'air frais.

- Dans un ballon tricol placé dans de l'eau glacée et illuminé par une lampe UV, on place 5gr de camphre. Par le premier col on fait arriver du  $\text{SO}_2$  desséché par passage dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le camphre commence à se liquéfier. Par le second col, on fait ensuite arriver du  $\text{Cl}_2$  bien desséché par passage dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A partir de ce moment, les deux gaz doivent arriver lentement et en proportions identiques. Peu à peu, la quantité de liquide augmente dans le ballon. Il se forme du chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Tel quel il est cependant souillé de camphre. Versé dans l'eau avec prudence, le chlorure de sulfuryle réagit fortement en donnant  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- Dans un grand erlenmeyer de 2L, on fait couler du brome gazeux puis on bouche avec un bouchon à 2 trous. Par un des trous on fait arriver  $\text{NH}_3$  au moyen d'un tube qui plonge assez bas dans le vase ( $\text{NH}_3$  est très léger et n'irait pas seul dans le fond de l'erlenmeyer). Il se forme aussitôt un nuage blanc de bromure d'ammonium. L'expérience est sans danger. On peut même laisser s'écouler un peu de brome liquide dans le vase. Le nuage blanc n'en sera que plus épais et sortira par le second trou. Ce nuage peut être amassé/récupéré dans un grand flacon adjacent refroidi et la poudre blanche dissoute ensuite dans l'eau.

- Dans un ballon de 2,5 L au moins, on fait arriver quatre tubes s'arrêtant dans le ballon à hauteur moyenne. Le premier tube amène du  $\text{SO}_2$ . Le second du  $\text{NO}$  (Cuivre + acide nitrique). Le troisième est relié à une poire qui permet d'insuffler de l'air. Le quatrième sert au dégagement des gaz. On place un peu d'eau au fond du ballon et on la chauffe légèrement. Puis on fait arriver le  $\text{NO}$ . Quand le ballon devient rouge, on fait arriver le  $\text{SO}_2$ . Le ballon redevient transparent. On y insuffle alors de l'air pour qu'il redevienne rouge. Et ainsi de suite on alterne si possible le rouge et le clair. Bientôt, sur la paroi du ballon, on voit se former des cristaux blancs qui sont les cristaux des chambres de plomb dans l'industrie. Le ballon chauffe beaucoup. On arrête l'expérience quand on estime que les parois du ballon sont assez recouvertes de cristaux et on débranche l'ensemble des appareils et tuyaux. En mettant en contact les cristaux avec l'eau tout en remuant légèrement, on peut constater qu'il y a un nouveau dégagement de  $\text{NO}_2$  car le ballon redevient rouge à l'intérieur. On verse le liquide du ballon dans un flacon, on constate son PH au moyen d'un indicateur sur tige et on y ajoute du chlorure de baryum. Il se forme un précipité de sulfate de baryum. La conclusion de ces deux dernières observations est que de l'acide sulfurique s'est formé et s'est dissout dans l'eau. L'expérience nécessite deux générateurs de gaz ( $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}$ ) tels qu'ils puissent fournir des gaz pendant plusieurs minutes. Prévoir des quantités de réactifs suffisantes et des volumes d'appareils en conséquence.

- Dans un appareil à hydrogène, faire couler une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Bientôt, il en sort du  $\text{H}_2\text{S}$  repérable avec un papier filtre trempé d'acétate de plomb qui noircit.

## 7. BARBOTAGE D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE

### REMARQUES PRELIMINAIRES

1°) Le barbotage d'un gaz dans un liquide peut généralement être réalisé à l'aide d'un classique flacon laveur de Dreschel ou de tout autre inspiré de ce modèle. Mais il est également parfois commode d'utiliser un tube en U, le passage des bulles de gaz y produisant un important brassage du liquide.

2°) Le barbotage de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{Cl}_2$  dans un liquide peut souvent être remplacé par un simple mélange entre ce liquide et une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ . Voir plus loin comment préparer l'eau de chlore et l'eau de brome.

### 7.1. AIR OU OXYGENE :

- Dans de l'acide sulfureux frais (obtenu par barbotage de  $\text{SO}_2$  dans de l'eau préalablement bouillie et laissée à refroidir dans une bouteille remplie à ras bord et bien bouchée) on dilue un peu de  $\text{BaCl}_2$  puis on fait passer un courant d'air → précipité blanc par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui s'est formé. Si on fait durer l'expérience un long moment, on peut constater la disparition totale de l'odeur caractéristique du  $\text{SO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ainsi que les propriétés décolorantes de ces derniers. Le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  produit reste cependant à faible concentration.

- Placer un flacon à laver les gaz dans un récipient en PVC juste un peu plus large que lui. Mettre une bonne quantité d'ammoniaque à forte concentration dans le laveur. Y faire passer un fort courant d'air. La température va baisser. Dans certains cas un peu d'eau qu'on aura placée entre le laveur et le flacon PVC gèlera. Si la quantité d'eau est trop importante, l'abaissement de température sera mis en évidence par un thermomètre. Si l'expérience est faite à sec, sans eau, on voit de la buée se déposer sur le flacon laveur.

- Dans une solution de chlorure ou sulfate ferreux, on ajoute une solution de  $\text{NaOH}$  → précipité vert-blanc. Si on fait barboter de l'air, le précipité rougit. Si, auparavant, on avait fait barboter de l'air dans la solution, le précipité aurait été rouge-brun.

- Dans une éprouvette large et solide, on verse un fond de  $\text{CS}_2$  puis on place par-dessus une fine couche d'eau. Ensuite, par un tube descendant à travers un bouchon à deux trous, on fait arriver de l'air juste au-dessus de l'eau. On peut également utiliser le classique flacon laveur de Dreschel en veillant à ce que l'ouverture du tube par lequel arrive l'air soit située juste au-dessus de la couche d'eau. Peu à peu, le froid



engendre l'apparition de glace. L'air s'échappe, avec les vapeurs de  $\text{CS}_2$ , par un second tuyau relié à une prise d'air. Attention aux flammes éventuelles car ces vapeurs sont explosives.

- On fait barboter longuement de l'air dans une solution aqueuse concentrée de phénol à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Très lentement, la liqueur se colore en bleu. Parfois, même, il faut laisser reposer une nuit avant de pouvoir admirer une belle couleur bleue causée par de la phénocyanine.

- Placer des morceaux de cuivres dans un tube où ils seront entièrement recouverts d'une solution d'ammoniaque concentrée et y faire arriver par-dessous et pendant plusieurs heures un courant d'air constant qui pourra être obtenu au moyen d'une pompe pour aquarium. Le liquide bleuir progressivement pour finir par être d'un beau bleu profond. Il s'est transformé en ce qu'on appelle la "liqueur de Schweitzer" qui a la réputation de dissoudre le coton, le lin et la cellulose. En pratique, l'action de ce liquide sur ces substances est peu concluante et ne devra donc jamais être envisagée dans une classe (Voir au chapitre 10.6.2. ce qui est dit à propos de l'eau céleste en tant que sel de cuivre).

- On prépare une solution d'acide pyrogallique dans l'eau et on y fait barboter  $\text{O}_2$ . La coloration devient brune. Si on avait ajouté au préalable un peu d'une base, la coloration aurait viré franchement au noir. Réaction identique mais un peu plus lente avec l'air.

- Dans un ballon de 200cc rempli d'eau largement au-dessus du niveau médian, on place quelques petits morceaux de phosphore jaune et on chauffe jusqu'à ce que ce dernier se liquéfie. Alors, par un tuyau se terminant par un col de cygne, on fait arriver dans le ballon, proche du phosphore, des jets d'air ou d'oxygène. Le phosphore réagit vivement, surtout avec l'oxygène pur. Des flammes brèves sont visibles. L'opération, bien que spectaculaire, est sans danger si la couche d'eau est suffisante.

## 7.2. $\text{Cl}_2$ et $\text{Br}_2$

### L'eau de chlore et l'eau de brome

Préparer de l'eau de brome est très simple : dans une bouteille brune fermant bien on fait tomber un peu de brome et on couvre avec une quantité d'eau nettement plus importante. On agite et on laisse reposer. En permettant un contact prolongé entre les deux substances, la concentration de la solution augmentera peu à peu.

Pour préparer de l'eau de chlore, on fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans de l'eau préalablement bouillie et laissée à refroidir dans une bouteille remplie à ras bord et bien fermée. L'eau de chlore, jaunâtre, doit être maintenue impérativement à l'abri de la lumière ; mais même dans ces conditions elle ne se conserve pas pendant plusieurs jours (elle se décolore).

#### QUELQUES REMARQUES :

Si on refroidit à  $0^\circ$  l'eau dans laquelle on fait barboter le  $\text{Cl}_2$  il y a formation de cristaux jaunes d'hydrate de chlore (idem avec une solution de Brome). Si on place l'eau de chlore au soleil, des bulles d' $\text{O}_2$  se dégagent et il se forme  $\text{HCl}$ .

- Si on fait barboter du chlore dans une solution de  $\text{H}_2\text{S}$  ou si l'on fait barboter du  $\text{H}_2\text{S}$  dans de l'eau de chlore, on obtient un précipité de soufre colloïdal reconnaissable à son aspect laiteux.

- Faire barboter  $\text{Cl}_2$  dans de l'eau de brome. Le liquide, rougeâtre au départ, finit par devenir jaune. Il s'est formé un chlorure de brome (soluble dans l'eau) et un bromate. On revanche, si on verse de l'eau de chlore dans de l'eau de brome, on n'obtient généralement qu'un précipité de soufre colloïdal.

- Dans de l'eau d'iode brune on fait passer  $\text{Cl}_2 \rightarrow$  décoloration et formation d'acide iodique reconnaissable au PH.

- Faire barboter  $\text{Cl}_2$  dans une solution de  $\text{SO}_2$ . Il se forme  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui peuvent être mis en évidence

par nitrate d'argent et chlorure de baryum. L'expérience peut également être réalisée en mélangeant une solution de  $\text{SO}_2$  ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) avec de l'eau de chlore.

- Faire barboter du  $\text{Cl}_2$  dans acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique. Selon le cas, du brome ou de l'iode se forment.

- Faire barboter  $\text{Cl}_2$  dans de l'eau dans laquelle on a mis en suspension  $\text{MgO}$ . Le liquide verdit. Il se forme de l'hypochlorite de magnésium (substance très décolorante). Si on y ajoute  $\text{HCl}$ , le  $\text{Cl}_2$  se dégage.

- Une série d'expériences visant à préparer des chlorures décolorants peut être faite. Elles ne sont cependant jamais vraiment démonstratives, les résultats dépendant beaucoup de la durée, des densités de solution etc. On obtient en fait souvent des mélanges décolorants. On fait passer un courant de chlore dans :

- 1°) une solution concentrée de  $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$  et chauffée au bain marie à  $50-60^\circ$ . Il devrait se former un chlorure et un chlorate qui, étant moins soluble, se précipitera, du moins après refroidissement.

- 2°) une solution étendue de  $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$  refroidie dans la glace → formation d'eau de javel ou de labarraque

Les résultats de ces expériences sont aléatoires. Pour mettre en évidence la formation des produits décolorants, on peut chauffer brièvement pour chasser le chlore puis faire réagir sur de l'encre diluée et, éventuellement, du nitrate d'argent (mise en évidence des chlorures).

- Faire arriver beaucoup de  $\text{Cl}_2$  par un tube large dans un flacon contenant une solution de carbonate de Na maintenue dans la glace et l'obscurité. Le liquide devient jaune car il se forme un mélange d'acide hypochloreux et de chlorure, chlorate et hypochlorite de Na. C'est un liquide décolorant très puissant. Pour obtenir l'acide hypochloreux, on pourrait également partir de bicarbonate de Na dans lequel on ferait barboter  $\text{Cl}_2$ . On propose un mélange de 50gr de bicarbonate pour 600 CC d'eau.

- Dans un flacon où l'on a mis un peu de carbonate de calcium dans de l'eau on fait barboter  $\text{Cl}_2$ . Le liquide laiteux devient peu à peu rosé. On décante. Il surnage une solution d'acide hypochloreux rosée qui pourrait être distillée pour concentrer.

- Si on fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans un lait de chaux, la chaux disparaît progressivement et il se forme de l'hypochlorite de calcium et du chlorure de calcium. Mais si on continue à faire barboter  $\text{Cl}_2$ , il se forme alors uniquement du chlorate de calcium, surtout si on évite que la température s'élève. Si, dans ce liquide, on verse une solution de chlorure de potassium, il y a double décomposition et du chlorate de potassium se précipite.

- On fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans un flacon contenant un lait de chaux. Après un bon moment, alors qu'il reste encore de la chaux, on stoppe cette réaction et on agite bien le flacon pour y dissoudre tout le  $\text{Cl}_2$  restant. Ensuite, on verse dans le flacon un peu d'une solution de chlorure de cobalt et on bouchonne à l'aide d'un tube de dégagement d'un diamètre interne de 1cm courbé à l'horizontale. A une douce chaleur, un dégagement régulier de bulles commence à se produire. En introduisant dans le tube recourbé le bout d'une baguette de bois enflammée puis éteinte, on peut observer un réallumage identifiant un dégagement d'oxygène. A une époque où le chlorure de chaux était largement utilisé et pas cher, des chimistes conseillaient ce système pour se procurer un dégagement régulier d'oxygène. Il suffisait de faire un lait de chlorure de chaux et de mélanger avec un sel de cobalt puis chauffer.

- Dans une solution de  $\text{NaOH}$  on verse du chlorure de Cobalt qui forme un précipité rose-bleu. On chauffe à  $30^\circ$  puis on y fait passer  $\text{Cl}_2$  → le précipité cobaltique devient noir et il se dégage de l' $\text{O}_2$  et non plus du  $\text{Cl}_2$ .

- Dans un vase chauffé au bain marie à  $\pm 35^\circ$ , on met du  $\text{MnO}_2$  en suspension dans une solution de  $\text{NaOH}$  moyenne et on fait barboter  $\text{Cl}_2$  → quand une mousse commence à se produire (attention, ne pas trop remplir le vase !) on arrête et on filtre ou laisse décanter. On observe alors une coloration qui dénote la formation de permanganate mauve.

- On prépare de l'oxyde de Mercure en partant d'un chlorure de Hg auquel on ajoute  $\text{NaOH}$ . Le précipité jaune or est longuement lavé à l'eau puis séché. On le fait chauffer jusqu'à ce qu'il devienne orange, c'est-à-dire oxyde de mercure, sans dépasser la température à laquelle il se transformerait en mercure et oxygène. L'oxyde refroidi et humide est mis dans un très grand flacon (au moins 2L) où on ajoute quelques gouttes d'eau et qu'on remplit ensuite de  $\text{Cl}_2$  qui tombe au fond du flacon en chassant l'air moins

dense. On bouche et on laisse agir. C'est plus ou moins ainsi que l'expérience est habituellement décrite. Néanmoins, il faut souvent recommencer plusieurs fois le remplissage du flacon par du chlore afin que l'oxyde soit peu à peu détruit et qu'il se forme de l'acide hypochloreux. L'expérience est plus facile à réaliser et nettement mieux visible quand on place l'oxyde de Hg en suspension dans un peu d'eau au sein d'un flacon de type Dreschel où on fera arriver du chlore jusqu'à disparition complète de l'oxyde.

- On fait barboter du  $\text{Cl}_2$  dans une solution de cyanure de Na  $\rightarrow$  coloration jaune puis rouge puis de plus en plus noire tandis que le liquide s'échauffe. A la fin : obtention d'un liquide pesant, noir et visqueux qui est du paracyanogène. Bien aérer et ne pas respirer car très toxique.

- On fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans une solution concentrée de ferrocyanure de K. De jaune elle passe au jaune-verdâtre puis fonce de plus en plus jusqu'à paraître noire. Par écoulement, on peut observer qu'elle est brune. Il s'est formé du ferricyanure. On vérifie par  $\text{FeSO}_4$  en comparant les précipités qu'il donne avec l'une et l'autre de ces substances.

- On fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans une solution bouillante et pas très concentrée de ferricyanure de potassium bouillante. Il se forme un précipité vert qui, par repos, laisse un liquide vert complexe.

- Faire barboter  $\text{Cl}_2$  dans une solution de KI  $\rightarrow$  Selon la concentration en KI et la vitesse où  $\text{Cl}_2$  arrive, il peut y avoir d'abord plusieurs changements de couleur (vert, jaune puis noir). Quand la couleur devient noire,  $\text{I}_2$  se précipite. On continue à faire passer  $\text{Cl}_2$  et  $\text{I}_2$  est alors attaqué  $\rightarrow$  il se forme peu à peu une solution jaune qui est une combinaison de trichlorure d'iode avec chlorure de potassium.

- Préparer un précipité de chlorure de plomb blanc par mélange d'une solution d'acétate de plomb et de HCl. On le lave abondamment et on en fait dissoudre une partie dans HCl concentré puis on y fait barboter  $\text{Cl}_2$   $\rightarrow$  On obtient une solution de  $\text{PbCl}_4$  jaune. Si on place le précipité de chlorure de Pb dans de l'eau avec du sel et qu'on y fait barboter  $\text{Cl}_2$ , on obtient de même une solution jaune d'un chlorure double  $\text{PbCl}_4 + \text{NaCl}$ . Ce liquide a la propriété d'attaquer divers métaux (Al, Fe...), de décolorer l'indigo et de réagir avec les sulfures alcalins. On peut encore placer le précipité du départ dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  et y faire barboter  $\text{Cl}_2$ . On obtient également une solution jaune de tétrachlorure de Pb. Si le précipité de chlorure de plomb du départ est mis avec un excès de chlorure alcalin dans un récipient où l'on fait barboter du  $\text{Cl}_2$  en excès, on obtient un liquide brunâtre qui devient transparent si on le mélange avec NaOH ou qui laisse déposer un précipité brun si on le mélange avec un peu de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- Préparer un précipité de carbonate de plomb par mélange d'une solution d'acétate de Pb avec une solution de carbonate de sodium. Y faire barboter  $\text{Cl}_2$   $\rightarrow$  rouge/brun.

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque +  $\text{FeCl}_3$ . Laver ce précipité pour qu'il ne contienne plus de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le mettre dans une solution concentrée de KOH et faire barboter  $\text{Cl}_2$ . Il se produit un dégagement d'oxygène et un composé instable : le ferrate de K noir ou "vieux vin" qui, si on le fait dissoudre dans  $\text{H}_2\text{O}$ , donne une solution rouge. Si ce ferrate est ajouté à un acide,  $\text{O}_2$  se dégage et on retrouve l'hydroxyde.

- On prend un ballon à trois cols dans lequel on met de l'eau jusqu'au tiers. Au moyen de tubes en verre courbés, on fait arriver  $\text{Cl}_2$  par le premier col et  $\text{SO}_2$  par le second, de telle manière que les deux gaz se rencontrent sous l'eau. On peut utiliser un agitateur magnétique pour faciliter la combinaison des deux gaz. Le troisième col du ballon permet l'évacuation. Afin de bien doser l'arrivée des gaz, on peut les préparer en milieu liquide ( $\text{Cl}_2$  obtenu avec eau de javel + HCl) et utiliser pour chacun un agitateur magnétique. Le liquide du ballon tricol va s'échauffer et des vapeurs blanches vont apparaître. On recueille ensuite le liquide et on le teste au moyen de chlorure de baryum et nitrate d'argent qui, chacun, donneront un précipité. Il s'est en effet formé de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

- Un ballon de 250 cc est placé dans un bain marie d'eau. Il est rempli au tiers d'eau et contient quelques morceaux de phosphore jaune. On chauffe le bain marie jusqu'à ce que le phosphore se liquéfie et on fait barboter  $\text{Cl}_2$ . Peu à peu, le phosphore disparaît. Au refroidissement, si tout le phosphore a disparu, on constate la présence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Si tout le phosphore n'avait pas disparu, on aurait un mélange contenant divers acides dérivés du phosphore.

- Faire passer  $\text{Cl}_2$  sec dans  $\text{CS}_2$  additionné d'un peu d'iode. L'iode mauve disparaît et le liquide devient jaune terre de sienne d'une odeur irritante et suffocante : il se forme du tétrachlorure de carbone et du chlorure de soufre  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  qui forment ensemble du tétrachlorosulfure de carbone à odeur horrible.

- Faire passer  $\text{Cl}_2$  dans un mélange de  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$  fortement agité par un agitateur mécanique à pales afin de le rendre plus ou moins homogène. On obtient un liquide jaune citron à odeur suffocante qui est un chlorure acide de l'acide méthylsulfurique. On peut tenter de le faire cristalliser à une chaleur douce dans un cristalliseur.
- Faire barboter  $\text{Cl}_2$  dans  $\text{CS}_2$  où l'on a mis très peu de chlorure ferrique anhydre  $\rightarrow \text{CCl}_4$ .
- Faire passer  $\text{Cl}_2$  dans de l'acide formique puis faire passer le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. Cette dernière se trouble et dans le premier flacon on peut constater la formation de  $\text{HCl}$ .
- On fait passer  $\text{Cl}_2$  en excès dans de l'acide acétique placé en plein soleil. Il se forme de l'acide trichloracétique.
- Dans un flacon rempli d'acide acétique, faire passer à la fois  $\text{SO}_2$  et  $\text{Cl}_2 \rightarrow$  chlorure de sulfuryle + acide monochloroacétique = liquide fumant à l'air. Si dans ce liquide on ajoute de l'eau, on obtient  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- On fait barboter  $\text{Cl}_2$  dans un flacon où l'on a fait dissoudre des boules de naphthaline dans du chlorure de carbone. Le liquide se colore en jaune et il s'échappe une fumée blanche. Il y a eu formation de tétrachlorure de naphthalène.
- On liquéfie de la paraffine dans un bain marie et, ensuite, on y fait passer  $\text{Cl}_2$ . Le gaz qui s'échappe va barboter dans un peu d'eau (prévoir un tube de barbotage à ampoule de sécurité pour éviter les reflux éventuels d'eau dans la paraffine chaude). L'eau devient acide et réagit au nitrate d'argent  $\rightarrow$  il s'est formé du  $\text{HCl}$ .
- Faire barboter longtemps  $\text{Cl}_2$  dans un flacon d'éther maintenu dans un bain marie à  $30^\circ$ . Par une tubulure latérale, allant directement à un réfrigérant, on recueille un liquide jaune qui, mélangé ensuite à l'eau, se sépare en un liquide transparent et un autre orange-jaune. C'est de l'éther tétrachloré qui s'évapore assez rapidement.
- Faire barboter (ce qui n'est pas simple)  $\text{Br}_2$  dans une solution de  $\text{NaOH}$ . Plus facilement, verser des vapeurs de  $\text{Br}_2$  dans un grand flacon contenant, dans son fond, un peu de solution  $\text{NaOH}$ . On verse ensuite une goutte d'aniline dans la solution. Un précipité jaune apparaît avant de devenir rouge puis enfin brun.
- On prépare du brome gazeux en faisant réagir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur mélange de  $\text{KBr}$  et  $\text{MnO}_2$  (chauffer légèrement). On fait alors arriver ce brome dans de la fluorescéine en solution basique d'une belle couleur fluorescente vert-jaune. La solution devient rosée car il se forme de la tétrabromofluorescéine, à savoir de l'éosine rose !

### 7.3. $\text{HCl}$

- On remplit d'eau un large tube en U juste un peu au-dessus de ce qui est nécessaire pour fermer le passage de l'air. On trace un trait au niveau atteint par l'eau dans une des branches. On fait passer longuement  $\text{HCl}$  puis on vérifie le niveau : il a monté ! En outre, l'eau est plus chaude.  $\text{HCl}$  se dissout donc dans l'eau avec dégagement de température et augmentation du volume. L'augmentation de volume peut paraître logique aux élèves, mais la dissolution de l'alcool dans l'eau (voir plus loin) montre que le contraire peut pourtant se produire. Il peut être intéressant de jumeler ces deux expériences.
- On prépare un tube en U qu'on remplit d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium juste assez pour obturer le passage de l'air dans la courbe. On fait passer  $\text{HCl}$  gazeux. On observe que le liquide mousse ou pétillie. Lorsque ce pétilllement est terminé, on verse le liquide dans une coupelle en porcelaine que l'on fait chauffer doucement pour évaporer le liquide et chasser l'acide. On goûte ce sel : c'est du sel de cuisine  $\text{NaCl}$  ! A rapprocher du second exemple pédagogique donné précédemment.
- Faire passer de l'air dans un flacon contenant  $\text{HCl}$  concentré et, de là, dans une solution de  $\text{KMnO}_4$  acidulée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et chauffée au bain marie à une température de plus ou moins  $70^\circ \rightarrow$  le permanganate vire au brun puis au noir et, après mise au repos du liquide, la matière qui s'est formée ( $\text{MnO}_2$ ) tombe au fond du flacon tandis que demeure une solution d'acide hypochloreux très oxydant et décolorant. Il peut être distillé pour être amélioré mais ne se conserve pas. L'acide hypochloreux que l'on

peut également obtenir à partir du chlore (voir ci-dessus) dégage son  $\text{Cl}_2$  s'il est additionné de  $\text{HCl}$ , il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate, et produit un précipité blanc dans l'acétate de plomb (acide plombique)

- On prépare un mélange de glycérine et d'acide butyrique. On y fait barboter  $\text{HCl}$ . Dans le liquide sirupeux, on observe la formation de "nuages" blancs de butyrique. Attention : l'acide butyrique est un produit dont l'odeur (du beurre rance) est sans doute, avec celle de  $\text{H}_2\text{S}$ , une des plus aisément perceptible parmi les plus désagréables qui existent. Une seule goutte tombée à terre et ayant imprégné du ciment suffit à empestier l'air d'un local pendant des jours. A ne manipuler donc qu'avec soin.

#### 7.4. $\text{SO}_2$

- On prépare  $\text{SO}_2$  en faisant chauffer du soufre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré puis en faisant chauffer du charbon de bois dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Dans les deux cas, on fait passer le gaz dans un premier flacon contenant une solution de permanganate et dans un second contenant de l'eau de chaux. On remarque que ce n'est qu'en préparant  $\text{SO}_2$  avec le carbone +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que l'eau de chaux se trouble.

- Faire barboter  $\text{SO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  dilué de moitié  $\rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$  ou plutôt formation de  $\text{HNO}_2$  qui devient aussitôt  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Par  $\text{BaCl}_2$ , on peut également faire apparaître la formation d'acide sulfurique.

- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans de l'eau chauffée contenant  $\text{MnO}_2 \rightarrow$  les particules de  $\text{MnO}_2$  disparaissent peu à peu et il y a production de  $\text{MnSO}_4$ . Si l'eau était maintenue froide, il y aurait échauffement et production d'un autre sel : le dithionate ou hyposulfite de manganèse  $\text{MnS}_2\text{O}_6$ .

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque +  $\text{FeCl}_3$ . Le laver et y faire barboter  $\text{SO}_2 \rightarrow$  vert (mélange de sulfite de fer et dithionate de fer).

- On fait barboter  $\text{SO}_2$  dans de l'eau contenant, en suspension, du carbonate de magnésium. Le liquide devient transparent. Il s'est formé du sulfite de  $\text{Mg}$ .

- On fait passer  $\text{SO}_2$  dans de l'eau de chlore, de l'eau de brome ou une solution d'iode dans le chloroforme  $\rightarrow$  il se forme à chaque fois du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qu'on identifie avec chlorure de baryum et, respectivement,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  et  $\text{HI}$ . Cette série d'expériences peut également être réalisée facilement en phase aqueuse avec une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  fraîchement préparée.

- Variante de la précédente : faire passer  $\text{SO}_2$  dans un erlenmeyer contenant 200ml d'eau additionnée de  $\text{Br}_2$  liquide. Ce dernier reste au fond du vase sous forme d'une grosse goutte. L'erlenmeyer est posé sur un agitateur magnétique afin de brasser le brome. L'eau se décolore rapidement et le brome disparaît peu à peu. On distille ensuite. Au départ, il s'écoule une eau acide, mélangée de  $\text{SO}_2$ . Puis seulement de l'eau. Il reste enfin dans le vase de départ une solution de  $\text{HBr}$  qui, si on montait la température à  $125^\circ$  distillerait en donnant du  $\text{HBr}$  à 48%.

- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans une solution d'iode dans l'alcool méthylique. Le liquide devient peu à peu jaune clair. Il y a formation d'acide iodosulfurique ayant pour formule  $\text{SO}_2\text{I}$ .

- Dans une solution de chlorure de cuivre I dans  $\text{HCl}$  on fait passer  $\text{SO}_2 \rightarrow$  précipité de soufre + chlorure de cuivre II bleu (laisser décanter pour mieux voir)

- On fait barboter  $\text{SO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  à laquelle on a ajouté un peu de poudre de  $\text{Zn} \rightarrow$  un liquide jaune orange se forme. C'est de l'acide hydrosulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_2$  qui précipite, en les colorant, les sels de cuivre I et II. Cet acide ne se conserve pas car il laisse rapidement déposer  $\text{S}$ .

- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans une solution contenant à la fois  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{KBr}$ .  $\text{CuBr}$  blanc insoluble se dépose. Il se dissout dans  $\text{HNO}_3$ , et bleuit à l'air.

- On prépare une solution pas trop forte de  $\text{CuSO}_4$  (couleur ciel) et on la fait bouillir. Puis on y fait passer  $\text{SO}_2$  jusqu'à changement léger de couleur (tire sur le vert). On la verse alors dans une solution de  $\text{KI}$  préalablement bouillie pour enlever l'air. Il se forme un précipité blanc d'iodure de cuivre  $\text{CuI}$  très peu soluble dans l'eau ou le  $\text{CS}_2$ . En revanche, si on avait fait réagir le sulfate de cuivre directement sur  $\text{KI}$  on aurait obtenu un précipité vert-brun (Voir à ce sujet le Traité de chimie minérale de Paul Pascal).

- On fait barboter  $\text{SO}_2$  dans une solution de pentasulfure de potassium brun-jaune. Le liquide passe au jaune or en devenant trouble, puis devient complètement laiteux par suite de formation d'un précipité colloïdal de soufre. Si on y verse une solution d'iode dans l'alcool ou dans l'eau, sa couleur brune disparaît car il s'est formé également de l'hyposulfite.
- On fait barboter  $\text{SO}_2$  dans un lait de chaux. Il se forme un hydrosulfite  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  qui est un puissant décolorant/désinfectant (il décolore également l'iode).
- On fait passer  $\text{SO}_2$  dans une solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  additionnée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La solution orange devient verte à bleu → sulfate de chrome.
- On fait bouillir une solution de chlorure mercurique et, après avoir coupé la flamme, on y fait barboter  $\text{SO}_2$ . Il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel qui ne se formerait pas à froid. Si on lave bien à l'eau ce précipité, qu'on ajoute enfin de l'eau et des cristaux de  $\text{NaCl}$  puis qu'on chauffe, la teinte devient grise par formation de mercure.
- On fait barboter  $\text{SO}_2$  dans une solution de  $\text{NaOH}$ . Il se forme un sulfite de Na reconnaissable à ce qu'une addition de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  laisse échapper  $\text{SO}_2$  sans précipiter du soufre. Si la concentration de  $\text{NaOH}$  est forte (par ex. 50gr  $\text{NaOH}$  dans 100 gr d'eau), le liquide s'épaissit très vite et devient pâteux.
- Saturer de  $\text{SO}_2$  une solution de 15gr de  $\text{KOH}$  dans 300cc  $\text{H}_2\text{O}$  puis ajouter 38gr de nitrite de K dilué dans 150 cc de  $\text{H}_2\text{O}$  → cristallisation de nitrosulfonate de K après qq minutes.
- On fait passer  $\text{SO}_2$  dans une solution de nitrite de sodium ou de potassium. La liqueur s'échauffe et jaunit en tirant un peu vers le brun (selon la concentration). Si on stoppe rapidement, qu'on filtre et laisse refroidir, on obtient une cristallisation d'un mélange de sels complexes. Si on poursuit l'expérience, le liquide finit par se décolorer et devient pétillant.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  à saturation dans une solution d'acétate de cuivre. Passe par le vert pomme puis devient bleu clair. En laissant digérer pendant quelques jours, on obtiendrait des cristaux rouges de coprosulfite de Cu.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans de l'acide chromique → vert-violet (sulfate chromique).
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans permanganate acide : décoloration et formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mis en évidence par chlorure de Ba. Cette réaction est à la base d'un truc de magie célèbre : le changement de vin en eau. Pour ce faire, le magicien prépare une solution de permanganate dont la couleur rappelle celle d'un bon vin. Il y verse ensuite de l'eau qui est, en fait, une solution aqueuse de  $\text{SO}_2$  ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). La décoloration du "vin" est immédiate.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans permanganate basique : précipité noir +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mis en évidence avec chlorure de Ba.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans solution de chlorure ferrique. Ensuite, ajouter  $\text{NaOH}$ . Le précipité est vert au lieu de rouge car il y a eu transformation en chlorure ferreux. (Voir ce que j'ai dit plus haut de la préparation du sulfate ferreux).
- Dans une solution concentrée de carbonate de sodium portée à plus ou moins  $40^\circ$ , on fait barboter du  $\text{SO}_2$  en excès. Par refroidissement, il se dépose en "neige" une grande quantité de bisulfite de Na.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans la solution d'un nitrate → il se forme un sulfate et  $\text{NO}_2$  se dégage.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans de l'acide nitrique fumant. Peu à peu l'acide s'échauffe et il finit par se dégager du  $\text{NO}_2$ . En fait, selon les températures et les quantités il se produit une série de produits complexes. La littérature signale par exemple un composé cristallin d'acide nitrosulfurique. Si on fait passer  $\text{SO}_2$  dans de l'acide nitrique très dilué porté à  $60$  ou  $80^\circ$ , c'est du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui se forme.
- Faire passer  $\text{SO}_2$  dans de l'ammoniaque. Il se forme du sulfite d'ammonium qui a tendance à se déposer à la sortie des tubulures ou sous la tubulure d'arrivée dans le réactif. Il ne faut donc pas travailler avec des tubes d'un trop petit diamètre pour éviter les risques de bouchage. On peut laisser évaporer le liquide et recueillir le sel pour le faire réagir sur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et produire à nouveau du  $\text{SO}_2$  selon le principe de

Lavoisier que tout se transforme...

- On fait passer  $\text{SO}_2$  dans de l'alcool absolu. De même, on fait passer  $\text{H}_2\text{S}$  dans de l'alcool absolu. Enfin, on mélange ces deux liquides. Il y a précipitation immédiate de soufre.

### 7.5. CO

- On prépare une solution d'oxyde d'argent ammoniacal en versant lentement  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué dans une solution de nitrate d'argent, et ce, jusqu'à disparition complète du précipité. Ensuite, on fait passer un courant de CO --> Ag se dépose et  $\text{CO}_2$  se dégage.

- CO passant dans  $\text{KMnO}_4$  acidulé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  le décolore. A froid, la couleur peut devenir framboise, puis, après repos, laisser apparaître un dépôt et rester jaunâtre avant que le dépôt disparaisse et que la totalité du liquide devienne transparente. Plus rapide si l'opération se fait à chaud.

### 7.6. $\text{CO}_2$

- On prépare un acétate basique de plomb en dissolvant de l'acétate de plomb dans l'eau et en y ajoutant un peu de litharge puis en faisant chauffer. On filtre. Dans ce liquide, on fait barboter  $\text{CO}_2$  --> il se forme aussitôt un gros précipité de carbonate de plomb ou céruse, utilisé jadis par les peintres pour faire des peintures blanches. L'acétate de plomb peut également être obtenu en dissolvant de la litharge en excès dans de l'acide acétique. Thénard conseillait d'ajouter 7% de glycérine afin de rendre le liquide plus sirupeux avant d'y envoyer le  $\text{CO}_2$ . Je le déconseille car dans ce cas la céruse risque de se prendre en une masse compacte qu'il n'est pas facile de nettoyer.

- On prépare une solution de carbonate de sodium à laquelle on ajoute une ou deux gouttes de phénolphthaléine alcoolique. La solution se colore vivement. On fait longuement barboter  $\text{CO}_2$ . Lentement, la phénolphthaléine se décolore.

- Faire passer du  $\text{CO}_2$  dans de l'eau de chaux jusqu'à disparition du précipité et puis faire passer le gaz qui s'échappe de ce liquide dans de l'eau de chaux. Elle se trouble puis le précipité disparaît à son tour.

- Faire longuement passer  $\text{CO}_2$  dans une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (échauffement) et récolter la "fumée" qui se dégage en la faisant passer dans un tube de réfrigération assez large : carbonate acide d'ammonium ou carbamate d'ammonium.

- On met de l'alcool absolu dans une grosse éprouvette qu'on place dans un mélange réfrigérant glace+NaCl. Quand l'alcool est bien refroidi, on y fait barboter, autant que possible par parts égales, du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{NH}_3$  bien secs. Après un long moment, on laisse reposer. Du carbamate d'ammonium va apparaître peu à peu en fines aiguilles blanches qui vont "faire prendre" une bonne partie du liquide. On peut éventuellement faire sécher sur de la pierre poreuse. L'opération peut également se faire sans refroidir l'alcool, mais c'est moins efficace.

- On fait longtemps barboter  $\text{CO}_2$  dans un flacon où l'on a mis de l'eau et de la poudre de fer préalablement bien lavée/décapée au HCl. Enfin, on filtre et on ajoute ferrocyanure de K qui vire au vert, signe qu'il s'est formé du carbonate de fer.

### 7.7. $\text{H}_2\text{S}$

- On fait barboter du  $\text{H}_2\text{S}$  dans un lait de chaux. Ce dernier change peu à peu de couleur car il se forme un sulfure ou même un polysulfure.

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution d'émétique --> précipité rouge brique (L'émétique est un mélange de tartrate de potassium et d'antimoine qui fut longtemps utilisé en médecine, à faibles doses, comme vomitif).

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_3$  --> dépôt de soufre.

- Faire passer  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{CS}_2$  → formation d'acide thiocarbonique  $\text{H}_2\text{CS}_3$  peu stable car se redécompose rapidement en  $\text{CS}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . On met facilement en évidence l'acide par des réactifs colorés.

- On fait passer  $\text{H}_2\text{S}$  dans une certaine quantité d'alcool absolu puis on fait barboter  $\text{SO}_2$  dans une autre quantité identique d'alcool absolu. Enfin, on mélange ces deux volumes. Il y a de suite précipitation du soufre. (Même expérience que celle signalée plus haut à propos de  $\text{SO}_2$ )

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans un tube où l'on a placé brome + plusieurs centimètres d'eau de brome. Peu à peu, le brome disparaît et l'eau devient jaune à cause du soufre qui se forme. Laisser reposer le liquide et décanté (à l'abri de la lumière). → solution de  $\text{HBr}$  (Pour faire disparaître le  $\text{H}_2\text{S}$  qui reste dans la solution, il suffit de chauffer. Si on distille, un  $\text{HBr}$  à 48% passe à  $125^\circ$ ).

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou dans permanganate. Dans les deux cas, on obtient une solution incolore laiteuse à cause d'un dépôt de soufre. Un sel manganéux se forme dans le second cas. En fonction de la concentration, la réaction entre  $\text{H}_2\text{S}$  et permanganate acidulé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut varier en durée et donner un liquide relativement clair ou très trouble.

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution acide de bichromate de K → fort dépôt de S et liquide devient sombre. Si la solution n'a pas été acidifiée, il y a dépôt de soufre dans un liquide jaunâtre.

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution de  $\text{SO}_2$ . Un précipité colloïdal de soufre se forme. L'expérience peut également être réalisée en phase aqueuse, c'est-à-dire avec deux solutions de ces gaz dans l'eau. On peut faire barboter alternativement  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_2$  dans de l'eau. Il se forme alors de l'acide pentathionique  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  qui peut être recueilli en filtrant le liquide. Cette expérience n'est cependant pas démonstrative dans une classe.

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans  $\text{FeCl}_3$  → dépôt de S (si on ajoute  $\text{NaOH}$ , on a un sulfure noir de fer).

- Faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  dans un sel de cadmium → on obtient un beau précipité de couleur orange.

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure de mercure II, faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  → précipité blanc jaunâtre qui devient brun-rouge puis noir.

- Dans une solution d'anhydride arsénieux, ajouter un peu de  $\text{HCl}$  puis faire barboter  $\text{H}_2\text{S}$  → précipité jaune (trisulfure d'arsenic = "orpiment"). Ce sulfure sera recueilli en laissant s'évaporer la liqueur. Il se dissoudra aisément dans un sulfure alcalin. Si, lorsqu'on a obtenu le sulfure, on ajoute  $\text{NaOH}$ , le précipité se dissout complètement et le liquide retrouve sa transparence. Si ensuite on ajoute  $\text{HCl}$  pour neutraliser  $\text{NaOH}$ , le précipité jaune reparait de plus belle. Si on a dissout, au départ, l'anhydride arsénieux dans un excès d'acide chlorhydrique, au passage de  $\text{H}_2\text{S}$  on obtiendra du soufre.

- Préparer une solution alcoolique d'acide picrique. Y ajouter un peu d'ammoniaque et y faire passer longuement  $\text{H}_2\text{S}$ . On ne sent pas l'odeur caractéristique de  $\text{H}_2\text{S}$  et le liquide se colore tout doucement en jaune foncé, puis orange, puis rouge tandis que du soufre se dépose. On a obtenu de l'acide picraminique

- Faire passer  $\text{H}_2\text{S}$  dans une solution d'acétate de plomb. Il y a formation de sulfure de plomb noir.

- Dans un ballon tricol contenant de l'eau froide, on fait barboter ensemble  $\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . On observe la formation de soufre, et l'eau, après être devenue laiteuse, devient acide car il se forme  $\text{HCl}$

## 7.8. NO - NO<sub>2</sub>

- On prépare NO par l'action de l'acide nitrique sur Cu et on le fait passer dans un tube où l'on a placé un tampon imbibé de  $\text{CS}_2$ . Le tube se termine par un bec. On attend que le flacon où se produit NO ne soit presque plus rouge et on enflamme à l'extrémité du bec : flamme très éclairante bleue.

- On fait arriver NO par un col d'un ballon tricol. Quand le ballon a perdu sa couleur orange, on y fait arriver  $\text{Cl}_2$ . Le troisième col permet l'échappement des gaz.. Il se forme du chlorure de nitrosyle jaunâtre. Par le col principal, on introduit alors un peu d'eau et on laisse poursuivre la réaction en continuant à envoyer les deux gaz. L'eau s'échauffe et il y apparaît des bulles. Il s'y forme  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_2$ , les deux acides étant repérables par le PH et le premier identifiable par le nitrate d'argent.



- On prépare un appareil à NO (cuivre +  $\text{HNO}_3$ ) et on le place dans un grand vase refroidi par des glaçons dans de l'eau ( $0^\circ \text{C}$ ). Lorsque le flacon cesse d'être rouge/orange et qu'il n'y a plus que du NO qui s'en dégage, on fait passer ce dernier successivement dans quatre flacons laveurs. Le premier contient du  $\text{HNO}_3$  fortement dilué. Le second du  $\text{HNO}_3$  moyennement dilué. Le troisième du  $\text{HNO}_3$  à +/- 68 % et le quatrième une solution de sulfate de fer.



Réaction de NO sur  $\text{HNO}_3$  à différentes dilutions

Le premier flacon se colore légèrement en bleu. Le second en vert. Le troisième en jaune/orangé. Le dernier en brun noir. Les trois premiers restent stables. Le dernier se décolore assez rapidement en s'oxydant. S'il est chauffé, il perd aussitôt son gaz et redevient transparent. Si on le refroidit énergiquement en le plaçant dans un bain de glace et qu'on y ajoute une bonne dose d'alcool absolu, une combinaison complexe de sel ferreux se dépose en cristaux d'une couleur vert pâle.

- On fait passer NO dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Après peu de temps on peut vérifier la formation de  $\text{HNO}_3$ .

- Faire passer du  $\text{NO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  cristaux de sulfate de nitrosyle quand le liquide se refroidit.

- Dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, faire passer des vapeurs nitreuses ( $\text{HNO}_3$  concentré + amidon légèrement chauffé). Des cristaux blancs d'acide nitrosyle sulfurique apparaissent. Attention à l'emballement de la réaction (explosive) avec l'amidon: utiliser un grand ballon et chauffer lentement.

- En faisant couler goutte à goutte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans une solution de nitrite de sodium, on produit du  $\text{NO}_2$  que l'on fait aussitôt barboter dans une solution de KI ou NaI. De l'iode se libère aussitôt, aisément reconnaissable en présence de  $\text{CS}_2$  ou chloroforme.

## 7.9. $\text{C}_2\text{H}_2$

- Faire barboter de l'acétylène dans une solution basique de permanganate. Si la solution est faiblement colorée, elle se décolore complètement et on voit des grains noirs de  $\text{MnO}_2$  se déposer au fond. Si elle est assez fortement colorée, elle deviendra brune par suite de la grande quantité de  $\text{MnO}_2$  qui s'y trouvera. Si la solution est fortement alcaline au début, elle deviendra d'abord verte par suite de la formation d'acide oxalique puis elle deviendra brune ensuite.

- Faire barboter de l'acétylène dans de l'eau de chlore  $\rightarrow$  formation de carbone (noir) et de HCl. On peut également jeter un papier filtre imbibé d'eau de chlore dans un flacon rempli d'acétylène ou faire tomber un fragment de carbure de Ca dans de l'eau de chlore ou dans un grand flacon de  $\text{Cl}_2$  contenant un tout petit peu d'eau. Ces différents modes expérimentaux sont tous très démonstratifs.

- Faire barboter de l'acétylène dans de l'eau de brome ou un peu de brome sous couche d'eau  $\rightarrow$  décoloration et formation d'une substance complexe oléagineuse.

- Faire passer de l'acétylène (nettoyé dans un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré) dans un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué contenant du sulfate de Hg et maintenu à une température de  $80^\circ$  → flacon rosit et odeur de pomme (ethanal).

- On fait lentement couler de l'ammoniaque dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  jusqu'à disparition du précipité qui s'est formé puis on y fait barboter de l'acétylène. On obtient un précipité jaune canari qui, après peu de temps, devient jaune terre de sienne. C'est de l'acétylure d'argent.

#### 7.10. $\text{NH}_3$

- Dans de l'acide acétique glacial, on fait arriver du gaz ammoniac sec. Il se forme d'abord un fort brouillard blanc au-dessus du liquide et ce dernier s'échauffe de plus en plus. Puis le brouillard disparaît peu à peu. On laisse encore passer  $\text{NH}_3$  pendant un certain temps puis le liquide sirupeux est conservé tel quel. C'est désormais une solution concentrée d'acétate d'ammonium. Il vaut mieux conserver ce sel ainsi car il est très déliquescent. Si on distille ce liquide, il y a décomposition en acide acétique, en ammoniaque et en acétamide.

- Préparer une solution de tannin/acide tannique dans l'alcool absolu. Y faire barboter  $\text{NH}_3$  sec → gros flocons de tannate d'ammonium. Si on avait fait usage de tannin dans de l'alcool dilué on aurait eu des gouttes huileuses de tannate d'ammonium.

## 8. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UNE SUBSTANCE SOLIDE

### REMARQUES PRELIMINAIRE AU SUJET DES TUBES A BOULE

Les tubes à boule sont des accessoires souvent cités dans les ouvrages de chimie. Ils sont généralement fabriqués en verre peu fusible épais et non en verre de type Pyrex ou Duran. En conséquence, étant donné les réactions qui s'y produisent en un point précis et qui y engendrent de hautes températures, ces tubes éclatent souvent lorsqu'ils se refroidissent en raison des tensions engendrées ainsi dans le verre. D'une manière générale, je recommande donc de privilégier les tubes cylindriques en silice, en porcelaine ou en alumine qui sont plus résistants aux écarts de température.

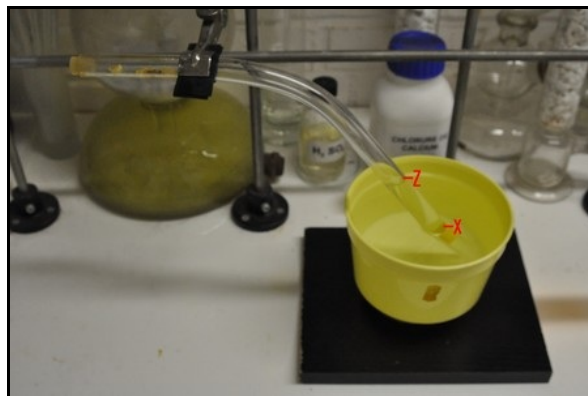
### 8.1. REACTIONS AVEC L'AIR OU L'OXYGENE

- L'expérience de Lavoisier sur la composition de l'air est célèbre entre toutes. Elle consiste, en gros, à enflammer un morceau de phosphore posé dans une coupelle flottant sur un morceau de liège posé sur l'eau, le tout étant surmonté d'une grande cloche en verre plongeant dans un bassin. Le phosphore s'enflamme en émettant d'importantes fumées blanches et l'eau monte dans la cloche d'un cinquième par rapport au volume de gaz qui y était contenu au départ. Le gaz restant, qui n'entretient pas la combustion, est formé principalement d'azote.

Cette expérience, simple dans son principe, nécessite de posséder une grande cloche en verre, bien solide et surmontée d'une tubulure par laquelle il est aisé de faire passer une longue tige d'acier rougie qui permettra d'enflammer le phosphore. Une telle cloche est rare et coûteuse car elle est d'un emploi très limité.

Heureusement, une autre manière de réaliser cette expérience peut être envisagée. On prend un tube en verre courbé d'assez gros diamètre (plus d'un centimètre) et on le plonge dans une cuve à eau qui peut être une simple boîte en PVC. A l'extrémité supérieure du tube, dans sa partie horizontale et à trois ou quatre centimètres de l'orifice, on place un morceau de phosphore jaune.

Puis on referme l'extrémité du tube hors de l'eau à l'aide d'un bouchon. Il suffit ensuite d'attendre. Le phosphore va lentement se combiner avec l'oxygène contenu dans l'air du tube et l'eau montera dans celui-ci. Des repères réalisés en début et en fin d'expérience permettront ensuite d'évaluer le volume



Combustion du phosphore dans l'air

d'oxygène contenu dans l'air du tube. Si le local est plongé dans l'obscurité pendant que cette expérience se réalise, on pourra constater que le phosphore luit. C'est ce phénomène qui a engendré le terme "phosphorescence." Il faut remarquer que plus le tube est long (on peut l'allonger en modifiant l'angle de la pliure) et plus l'expérience peut avoir un caractère de précision.

- Sur cuve à eau, on remplit d'oxygène sept flacons en verre de 1L minimum à col assez large et on les bouche immédiatement en attendant la seconde partie de l'expérience. Celle-ci consiste à faire brûler, chaque fois dans un flacon différent, du sodium, du magnésium, du phosphore, du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine. Pour ce faire, on les place dans une cuiller à combustion ou un petit creuset tenu par un fil de fer se terminant par une boucle horizontale. On enflamme ou on chauffe fortement chacun de ces corps à l'air libre avant de les plonger aussitôt dans un flacon d'oxygène qu'on débouche à l'instant même. On aura eu soin d'enfiler un carton sur le manche de la cuillère à combustion ou le fil de fer de telle sorte qu'il puisse obturer le goulot du flacon d'oxygène pendant que s'y produira la combustion. La première chose à remarquer c'est que la combustion est beaucoup plus vive, plus lumineuse, dans l'oxygène pur que dans l'air atmosphérique. Lorsque la combustion est terminée, on retire immédiatement la cuiller à combustion ou le creuset, on verse un centimètre d'eau dans le flacon et on le bouche à nouveau avant de l'agiter vivement. On remarque que les fumées éventuellement présentes dans les flacons disparaissent aussitôt. Enfin, on teste l'eau au papier tournesol. Si acide, la matière était un métalloïde. Si basique : la matière était un métal. La même expérience peut être réalisée avec un fil de cuivre ou un fil de fer, mais beaucoup plus difficilement. Pour le fer, il faut lancer la combustion avec un morceau d'amadou et procéder dans un grand flacon (beaucoup d'oxygène) aux parois très épaisses car des globules de fer portés au rouge peuvent s'encastrent dans le verre. Raison pour laquelle le fond du flacon devra être rempli au préalable cette fois d'une couche de 2 centimètres d'eau.

- Dans un tube à boule on place du sélénium en poudre qu'on fait chauffer. Ensuite, on fait passer de l'oxygène pur. Le sélénium s'enflamme et produit des fumées blanches d'oxyde sélénieux qui se condense dans les parties froides. Un globule de métal peut apparaître.

## 8.2. REACTIONS AVEC LES HALOGENES

- Préparer un fil de cuivre de +/- cinquante centimètres de long au départ d'un câble électrique qu'on aura dénudé et en torsader une des extrémités sur 5 à 6 centimètres de longueur en l'enroulant autour d'un crayon. Prendre une grande éprouvette à pied (au moins 30 à 40 cm de hauteur) et plier le fil de cuivre en U autour d'une petite baguette de verre placée à l'horizontale sur le sommet de l'éprouvette de telle sorte que le fil soit ainsi accroché à la baguette et que sa partie inférieure se situe un peu plus bas que le centre géométrique de l'éprouvette. Retirer le fil de cuivre de l'éprouvette et placer au fond de cette dernière une couche de 2 à 3 centimètres d'eau de chlore. Remplir ensuite l'éprouvette de chlore au moyen d'un tube arrivant à la surface de l'eau de chlore. Sans attendre, plonger dans l'éprouvette le fil de cuivre dont l'extrémité torsadée aura été portée au rouge sur 1 à 2 centimètres dans la flamme d'un chalumeau. Des fumées brunes apparaissent dans l'éprouvette et des gouttes tombent dans l'eau de chlore tandis que le rougeoiement du cuivre s'étend vers le haut. Quand la réaction est terminée, on retire ce qu'il reste du fil de cuivre et on couvre l'éprouvette d'un bouchon avant d'agiter, ce qui a pour effet de faire disparaître les fumées brunes. On verse ensuite le liquide dans un bécher, on le chauffe un peu et on l'agite jusqu'à élimination de l'odeur de chlore. Le liquide est d'un beau vert émeraude transparent. Mais, quand on y ajoute de l'eau, il devient bleu, de la même couleur que le sulfate de cuivre. C'est, en fait, du chlorure cuivrique. Un autre moyen facile de réussir cette expérience consiste à verser successivement dans l'éprouvette de l'eau de javel puis du HCl juste avant d'y placer la spirale de cuivre chauffée au rouge. Cela permet de remplir aisément l'éprouvette de chlore. Mais, dans ce cas, le chlorure de cuivre est mélangé d'autres sels.

- Une expérience semblable peut être aisément réalisée avec du brome. Dans l'éprouvette à pied, on place cette fois un peu d'eau de brome au fond et on remplit ensuite en versant du brome en vapeur simplement en inclinant le flacon de brome au-dessus de l'éprouvette. Quand cette dernière est bien rouge, on chauffe fortement le fil de cuivre et on l'y plonge. On voit apparaître des fumées blanches de bromure de cuivre. Il s'en dépose également sur la spirale de cuivre car si celle-ci est réchauffée elle dégage de fortes vapeurs. Quand on verse l'eau de brome hors de l'éprouvette, on voit qu'une substance blanche adhère aux parois. C'est le bromure de cuivre.

- Jeter un morceau de phosphore blanc grand comme une coccinelle (séché très brièvement au papier filtre) dans du chlore, du brome ou des vapeurs d'iode. Pour le chlore, il faut utiliser un flacon de deux

litres recouvert d'un verre de montre. Pour le brome, un flacon d'un litre recouvert d'un verre de montre convient déjà. Pour l'iode, on prend un erlenmeyer de 150/200ml à col étroit où on a placé un peu d'iode en paillettes, on plonge vers son centre une pince ou une aiguille retenant le petit morceau de phosphore préalablement passé sur papier filtre pour éliminer un maximum d'eau. Puis on chauffe le fond du vase afin que des vapeurs d'iode se dégagent. Dans les trois cas, il y a inflammation du phosphore parfois immédiate, parfois après un petit moment. Avec le brome, veiller à ce qu'il n'y ait surtout pas de brome liquide dans le vase car cela provoquerait une explosion avec propulsion de phosphore enflammé hors du vase (très dangereuses brûlures).

- Un ruban de magnésium enflammé à l'air libre brûle vigoureusement dans les vapeurs d'I<sub>2</sub>

- L'arsenic en poudre, projeté dans un grand flacon de chlore, y brûle, mais de manière discrète. En fait, on ne voit qu'une production de fumées.

- On place à l'ombre un flacon de deux litres rempli de chlore et bouché par un verre de montre. On y fait ensuite couler quelques gouttes de benzène. Il ne se passe rien. Si on déplace le flacon en plein soleil, aussitôt un nuage blanc apparaît dedans. A l'ouverture, on note une odeur d'insecticide. Il s'est formé de l'hexachlorocyclohexane ou hexachlorure de benzène que l'on peut "récolter" à l'aide d'un peu d'eau. Un papier humidifié au nitrate d'argent montre qu'il s'est produit également un peu de HCl. La même réaction se produit si on enflamme un ruban de magnésium devant le flacon maintenu à l'ombre. Cette dernière propriété peut être utilisée pour réaliser l'expérience en classe en lumière tamisée ou un jour où le ciel est particulièrement couvert.

- S'il est maintenu dans un courant de chlore et éventuellement légèrement chauffé, le phosphore rouge s'enflamme spontanément un peu comme le phosphore jaune.

- Si on projette un courant de chlore sur une nacelle dans laquelle on a fait chauffer à 200° une ou deux gouttes de Hg, il se produit une inflammation. Pour des raisons évidentes, il vaut mieux réaliser cette expérience en plein air.

- Au milieu d'un tube de céramique, placer (en l'y poussant à l'aide d'un gros agitateur en verre) un mélange homogène de C + TiO<sub>2</sub> en d'égales proportions. Chauffer au rouge à l'aide d'une rampe et faire passer Cl<sub>2</sub> dans le tube. La fumée blanche qui s'échappe (tetrachlorure de titane) est recueillie dans un vase après avoir été fortement refroidie au réfrigérant. Ce tetrachlorure fume à l'air et se dissout dans l'eau.

- On fait passer du chlore sur du soufre fondu contenu dans un tube à boule terminé par un rodage prolongé par une allonge conduisant vers un petit flacon récepteur refroidi par de l'eau glacée. On recueille un liquide rougeâtre qui est du chlorure de soufre, soluble dans le benzène ou le chloroforme. Beaucoup d'ouvrages de chimie semblent laisser croire que l'expérience peut être faite avec un tube et un condenseur munis de bouchons en caoutchouc. C'est inexact. A la rigueur, si on ne dispose pas d'un système rodé, on peut utiliser des bouchons en liège. Mais cela ne garantit pas l'étanchéité et le chlorure de soufre répand d'importantes fumées toxiques à l'air libre. Donc...

#### IMPORTANT CONSEIL DE PRUDENCE

Le moment me semble particulièrement bien choisi pour donner un conseil qui relève du simple bon sens : lorsqu'on ne dispose pas du matériel adéquat, il vaut mieux renoncer à faire une expérience plutôt que de tenter l'aventure en prenant des risques inutiles...

- On fait passer Cl<sub>2</sub> sec sur du soufre en poudre. Il se forme peu à peu un liquide jaune, le protochlorure de soufre S<sub>2</sub>Cl qui a la propriété de dissoudre P, de se décomposer par H<sub>2</sub>O et d'attaquer beaucoup de métaux avec violence. L'expérience est très lente, voire insatisfaisante ; mais elle se conduit mieux en plein soleil (ou sous lampe UV), ce que la plupart des auteurs ne signalent pas. Il faut arrêter l'opération avant que tout le soufre ait disparu. En principe, il faut distiller ensuite le produit pour le purifier. Si on le recueille et qu'on y fait arriver Cl<sub>2</sub>, il se transforme en chlorure de soufre, liquide rouge de formule SCl,

- Faire passer Cl<sub>2</sub> dans un ballon rempli de 50gr d'urée et plongé dans un bain d'huile à 140° --> NH<sub>4</sub>Cl

- On fait passer  $\text{Cl}_2$  dans de l'eau bouillante puis dans un tube en porcelaine porté à  $500^\circ$ . Il en sort du  $\text{HCl}$  qui résulte de la combinaison entre le chlore et l'eau.

- Dans un tube de silice, on place une très fine couche de poudre de fer qu'on chauffe un peu et sur laquelle on fait passer  $\text{Cl}_2$ . Des fumées brunes se forment et on les récupère dans un vase en verre refroidi placé à la suite du tube et dans le fond duquel on a mis un peu d'eau. La poudre de fer est devenue brun-jaune. On la dilue dans l'eau et on teste avec solutions de  $\text{NaOH}$ , solution d'ammoniaque et solution de ferrocyanure de potassium. On constate que les précipités sont de même couleur que ceux obtenus avec le chlorure ferrique. Les mêmes tests peuvent être effectués avec la fumée brune dissoute en partie dans l'eau.

- Dans un ballon tricol, on place de l'étain en grenaille que l'on chauffe jusqu'à ce que l'étain se liquéfie. Par un tube plongeant dans l'étain, on fait alors arriver du chlore gazeux. Il se forme des vapeurs blanches qui passent dans un réfrigérant droit puis aboutissent dans un flacon réfrigéré par de la glace. L'ensemble de l'appareillage évoque donc un peu celui que l'on utilise pour une distillation où les rodages, et non les bouchons, sont de mise. On recueille ainsi un liquide jaune : c'est du chlorure d'étain souillé appelé aussi liqueur fumante de Libavius parce que ce liquide répand d'abondantes fumées à l'air libre. Si on verse de l'eau dans ce liquide, un crépitement se fait entendre, beaucoup de fumée s'échappe puis le calme revient (Voir ce qui a déjà été dit à ce sujet au chapitre 4).

- L'antimoine, chauffé dans un tube où passe du chlore, réagit de manière évidente.

## **$\text{Br}_2$**

- Dans un tube à boule on place un peu de poudre d'antimoine ou d'arsenic puis on fait passer de la vapeur de brome en chauffant légèrement  $\text{Br}_2$  dans un petit flacon. En chauffant alors la boule, il y a apparition de fumées blanches de bromure d'antimoine ou d'arsenic.

- Dans un flacon laveur, on place un peu de phénol. Dans un autre flacon laveur (assez étroit) on place un peu de brome. On fait passer un courant d'air régulier dans le brome de manière à ce que le gaz soit entraîné et arrive au-dessus du phénol. Ce dernier se liquéfie car il y a formation de bromophénol (soluble dans l'alcool).

## **8.3. $\text{HCl}$**

- Faire passer du gaz  $\text{HCl}$  sur de l'urée mise dans un tube en U (attention de ne pas boucher le tube). L'urée se liquéfie en se transformant en chlorhydrate d'urée. On observe un échauffement. Cette substance est très soluble dans l'eau.

- On fait passer  $\text{HCl}$  sec en quantité sur du camphre naturel. Peu à peu, le camphre se transforme en une huile jaunâtre. On élimine les morceaux de camphre qui restent et on chasse complètement  $\text{HCl}$  puis on ajoute de l'eau. Il se reforme  $\text{HCl}$  (vérifier que le liquide est acide et donne un précipité blanc bleuisant au soleil avec  $\text{AgNO}_3$ ) et du camphre quasi insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool.

- Dans un tube en céramique, on place une longue nacelle en porcelaine dans laquelle on a mis une fine couche de poudre de fer. On la pousse dans le tube à l'aide d'un agitateur en verre. On chauffe le tube au rouge puis on fait passer dedans du  $\text{HCl}$  bien desséché par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Après refroidissement, on dissout la couche qui s'est formée sur le fer et on constate qu'elle donne les mêmes précipités avec  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  et Ferrocyanure que le chlorure ferreux.

- On fait passer  $\text{HCl}$  gazeux sur des morceaux de nickel chauffés au milieu d'un long tube en porcelaine (certaines pièces de monnaie démonétisées, coupées à la pince, conviennent très bien car elles sont faites de nickel presque pur). Le métal se recouvre de chlorure de nickel anhydre jaune qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire réagir avec divers réactifs (voir en fin d'ouvrage).

## **8.4. $\text{SO}_2$**

- Dans un tube, faire passer  $\text{SO}_2$  sur  $\text{C}$  porté au rouge et faire passer le gaz qui s'échappe dans de l'eau

de chaux. Il y a formation de  $S + CO_2$

- Dans un tube pyrex, faire passer  $SO_2$  sur de l'oxyde puce de plomb brun ( $PbO_2$ ). Il y a incandescence et transformation en sulfate de plomb blanc.

- On remplit un grand flacon sec de  $SO_2$  par déplacement compte tenu que  $SO_2$  est plus lourd que l'air. On y glisse ensuite un ruban de Mg enflammé. La combustion continue et, tandis que le flacon se remplit de vapeurs blanches, des taches jaunes de soufre se déposent sur ses parois. On bouche le flacon et on laisse à la vapeur le temps de se condenser à son tour sur les parois du flacon sous forme d'une poudre blanche. Ensuite, on aère fortement le flacon et on y fait couler un peu d'eau qu'on fait passer sur toute la surface interne du flacon. Le liquide se révèle alors alcalin. Si le flacon n'avait pas été aéré, le  $SO_2$  qu'il aurait encore pu contenir se serait transformé en  $H_2SO_3$  qui aurait pu neutraliser l'hydroxyde de magnésium, faussant les résultats de l'expérience. Cette dernière remarque préoccupe rarement les auteurs et montre bien, par conséquent, le genre d'imprécisions dont peuvent être victimes les expérimentateurs qui se heurtent alors à des résultats à première vue inexplicables.

- On fait passer  $SO_2$  dans un tube où l'on chauffe à  $100^\circ$  du carbonate de calcium  $\rightarrow S + CO_2 +$  sulfate de calcium

- Faire passer  $SO_2$  sur  $MnO_2$  chauffé au rouge dans un tube. Faire ensuite dissoudre le contenu du tube dans  $H_2O$ , laisser reposer ou filtrer et additionner d'un peu de  $BaCl_2$  en solution  $\rightarrow$  précipité blanc de sulfate de Baryum. Le filtrat réagit avec  $NaOH$ , ferrocyanure etc... car il s'est formé du sulfate de manganèse.

- Faire passer  $SO_2$  sur poudre de Fe chauffée dans un tube en silice  $\rightarrow$  sulfate de fer vert puis sulfure de fer noir qui réagit avec  $HCl$  pour donner  $H_2S$  ce qu'on vérifie avec un papier à l'acétate de Pb qui devient noir. Au moment où le Fe réagit avec  $SO_2$  il peut y avoir un petit flash ou des étincelles.

### 8.5. $NH_3$

- Faire passer  $NH_3$  légèrement humide sur  $CaCl_2$  bien desséché. Ce dernier "fond" très rapidement et c'est pourquoi  $CaCl_2$  ne peut être utilisé pour dessécher  $NH_3$ .

- Faire passer  $NH_3$  bien sec sur du phénol. Ce dernier se liquéfie et devient rouge en formant une substance colorante appelée coralline. Wurtz disait d'exécuter cette expérience en faisant passer un fort courant d'air dans de l'ammoniaque concentrée avant de le faire pénétrer dans le flacon de phénol sans avoir été préalablement desséché. C'est peut-être pour cette raison qu'il signalait une coloration bleue que, pour ma part, je n'ai pas observée.

- On fait passer  $NH_3$  sec dans un tube en porcelaine chauffé par une rampe de becs et dans lequel on a placé du  $CuO$ . Il se dégage  $H_2O$  en vapeur ainsi que  $N_2$ . Dans le tube, il reste du cuivre rouge en poudre. Cette expérience, faite à l'aide d'un tube en verre, colorera définitivement le tube en rouge. A éviter donc.

- On prend de gros cristaux de sulfate de nickel qu'on fait chauffer dans une éprouvette en tournant celle-ci tout en la maintenant relativement horizontale. Les cristaux deviennent jaunes tandis que de la vapeur d'eau s'en dégage. Veiller à éliminer toute la vapeur d'eau du tube puis placer ces cristaux dans un tube en verre dans lequel on fait passer  $NH_3$  bien sec. La couleur jaune des cristaux passe lentement au mauve-violet par formation d'une combinaison ammoniacale. Parfois, il faut attendre que l'expérience soit terminée pour que la coloration s'intensifie et gagne la totalité des cristaux. Une expérience un peu semblable peut se faire en phase liquide : on dissout des cristaux de sulfate de nickel dans de l'ammoniaque pas trop concentrée puis on verse dans le flacon de l'alcool absolu. Il y a formation d'une combinaison ammoniacale différente de la précédente car blanche. On laisse reposer et on observe que le dépôt devient mauve comme dans l'expérience en phase gazeuse.

- On commence par faire chauffer du sulfate de cuivre dans une éprouvette en verre jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement blanc, c'est-à-dire anhydre. Ce sel est ensuite largement étalé dans un tube en verre où l'on fait passer un courant de  $NH_3$  sec. Il est utile de faire un peu tourner le tube pendant l'expérience. Il se produit un composé bleu indigo avec forte élévation de température et augmentation du volume de la substance. Cette combinaison se dissout dans l'eau et peut même être fondue dans un

tube à essai. Dans ce dernier cas, il se dégage de l'eau, de l'ammoniac et du sulfite d'ammonium qui se condense sur les parois. Le résidu, d'abord noir, devient rouge cuivre en refroidissant. C'est un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre qu'on peut nettoyer avec  $\text{HNO}_3$ .

- On fait passer  $\text{NH}_3$  bien desséché sur du cuivre chauffé dans un tube réfractaire. Le cuivre change de couleur car il se forme de l'azoture de Cuivre. Même expérience avec des clous qui se recouvrent d'azoture de fer. Pour faire en sorte que le cuivre ou le fer deviennent cassants par suite de leur transformation complète en azoture, comme l'affirment certains ouvrages, il faudrait en fait prolonger l'expérience plusieurs heures ou travailler avec de fines feuilles métalliques, ce qui semble inutile dès lors qu'on constate la modification en surface.

## 8.6. CO et $\text{CO}_2$

- Un papier filtre imprégné de chlorure d'or devient mauve si exposé à un courant de CO.

- Enflammer un morceau de sodium dans une cuiller à combustion et le plonger dans un grand récipient rempli de  $\text{CO}_2$ . Le sodium se consume alors sans flamme en captant  $\text{O}_2$  et laissant C qui noircit les parois du flacon. L'expérience peut également se faire dans un tube à boule en chauffant le sodium sur lequel passe un courant de gaz.

- On utilise une grande cloche à tubulure qu'on renverse de telle sorte qu'on puisse faire arriver, par en bas, un courant de gaz carbonique qui va peu à peu remplir la cloche (ce qui peut être vérifié à l'aide d'une petite bougie). Un ruban de magnésium brûle là où la bougie s'éteint.

- Faire passer un courant de  $\text{CO}_2$  par le bas d'un tube au milieu duquel, sur un tampon pas trop serré, on a placé de très petits bouts de phosphore blanc. Le dessus du tube est fermé par un bouchon percé d'un trou laissant passer un tube effilé. Si le  $\text{CO}_2$  parvient à transporter vers le dehors un peu de P, une flamme verte se verra au bout du tube effilé. Pour ceux qui en possèdent, des tubes à filtration pourvus d'une plaque en verre fritté conviennent parfaitement à ce genre d'expérience.

## 8.7. $\text{H}_2\text{S}$

- On fait passer  $\text{H}_2\text{S}$  dans un tube où l'on a placé de la poudre de zinc qu'on chauffe à plus de  $100^\circ$ . On observe des points d'ignition ici et là dans cette poudre qui change peu à peu d'aspect. Cette poudre, mise dans HCl, dégage du  $\text{H}_2\text{S}$ . C'est du sulfure de zinc. Même expérience avec de la poudre de fer.

- On fait passer  $\text{H}_2\text{S}$  sur de petits morceaux de nickel que l'on a placés dans un tube de silice fortement chauffé. Le nickel se boursoufle et devient cassant.

## 8.8. $\text{NO}_2$

- On fait passer du  $\text{NO}_2$  (obtenu par un nitrite alcalin +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sur de la poudre de cobalt légèrement chauffée dans un tube pyrex. Le cobalt devient rougeoyant et se maintient tel tant que du  $\text{NO}_2$  est envoyé et que l'oxydation n'est pas achevée.

## 8.9. COMBUSTION DANS $\text{H}_2\text{O}$ EN VAPEUR

- On fait bouillir de l'eau dans un ballon. Un ruban de magnésium enflammé continue à brûler quand il est plongé dans le col du ballon, en contact avec la vapeur d'eau. Le résidu blanc est mélangé à l'eau. Il est alcalin.

## 8.10. COMBUSTION DANS DES VAPEURS D'ACETONE OU D'ALCOOL

- Il s'agit là de l'expérience bien connue de la "lampe sans flamme". Dans un verre à pied ou un bécher, on place un fond d'alcool ou d'acétone. Il est nécessaire que les vapeurs de ces substances emplissent



complètement le volume d'air situé par dessus. Une fine spirale de cuivre est suspendue et fixée à un carton échancré qui sera posé sur les bords du vase de manière à le recouvrir tout en permettant les échanges gazeux grâce à l'échancrure. La spirale doit s'approcher assez près du liquide sans le toucher. On commence par chauffer la spirale et, quand elle est rouge, on la place dans le bécher. Elle continuera à rester rouge aussi longtemps que le mélange air/liquide se fera correctement. C'est une expérience délicate qui ne fonctionne pas toujours bien. Diverses conditions doivent en effet être réunies et il est parfois nécessaire de faire varier le diamètre de la spirale, la quantité de liquide, la forme du vase, sa hauteur, la température du liquide, la surface de l'échancrure... Bref, de nombreux essais sont nécessaires et le résultat n'est jamais garanti, contrairement à ce que laissent supposer les vieux traités de chimie !

## 9. REFRIGERATION DE GAZ

### REMARQUES PRELIMINAIRES

Liquéfier un gaz, dans un laboratoire amateur ou scolaire, n'est pas une chose aisée. Il faut en tout cas travailler avec de grandes quantités de gaz et, en conséquence, utiliser un générateur en proportion. Il faut aussi disposer de moyens de réfrigération qu'on trouve rarement dans le commerce. Une cloche tubulée, placée avec sa tubulure vers le bas et accueillant en son centre un serpentin vertical dont la partie inférieure passera au travers d'un bouchon placé dans la tubulure peut être un excellent appareil de réfrigération si elle est remplie d'un mélange réfrigérant adéquat. Sinon, un appareil à serpentin, basé sur la même idée, peut être commandé à un souffleur.

- Dans un très grand erlenmeyer (5L au moins) posé sur agitateur magnétique, placer un litre de solution concentrée de sulfite de sodium. Y laisser couler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré par une ampoule à robinet afin de produire une grande quantité de  $\text{SO}_2$ . L'agitateur sert, par la vitesse de rotation de l'aimant, à réguler le débit de dégazage du liquide en le diminuant ou l'accéléralant au besoin. Le gaz, préalablement desséché, sera recueilli liquide grâce à une forte réfrigération obtenue par un mélange de  $\text{CaCl}_2$  + glace pilée.

- Pour préparer une grande quantité de  $\text{NO}_2$  au départ d'une solution concentrée de nitrite de sodium dans laquelle on fera tomber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, on utilisera un ballon de 3 L (posé sur agitateur magnétique) rempli à un peu moins d'un tiers de la solution de nitrite. L'ampoule à acide aura un volume minimum de 250 ml. On fera d'abord passer le  $\text{NO}_2$  dans un réfrigérant à eau classique puis dans un long serpentin placé dans un mélange de glace +  $\text{CaCl}_2$ . Le gaz se condensera sous forme d'un liquide bleu.

Si ce liquide est ensuite vidé dans de l'eau glacée, il se formera deux couches : une jaune d'acide azotique et une bleue d'acide azoteux. Parfois la couche jaune ne se forme pas et il y a libération de  $\text{NO}_2$ . D'où l'importance d'effectuer ce mélange à l'air libre en retenant sa respiration !

Faire la même expérience avec les vapeurs nitreuses produites par la réaction de  $\text{HNO}_3$  sur de l'amidon. Prévoir un ballon d'au moins 2L car il y a des risques d'emballement et d'explosion de la réaction. Il faut chauffer doucement et mettre peu de réactifs dans le ballon. Le gaz sortant chaud, il faut prévoir une réfrigération sévère par un réfrigérant classique et un mélange de glace +  $\text{CaCl}_2$  (- 50°) dans la cloche renversée.

## 10. REACTIONS A FROID (LIQUIDES + SOLIDES ET LIQUIDES + LIQUIDES)

Avant d'exposer toute une série de réactions entre des liquides divers, il convient de commencer par signaler une série de substances appelées généralement "réactifs" parce qu'elles ont la propriété d'identifier assez aisément une ou plusieurs autres substances ou de déterminer leur PH.

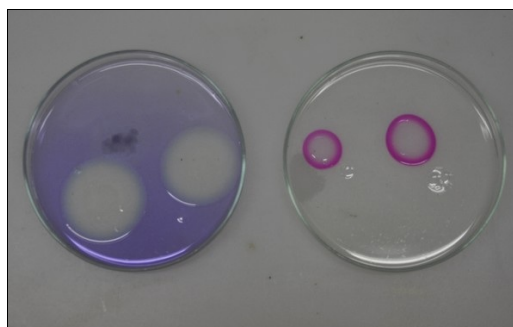
### 10.1. LES REACTIFS

Les réactifs sont nombreux. Certains, par leur coloration ou celle du précipité qu'ils forment, permettent d'identifier une substance ou un de ses composants. On peut dire par exemple que le nitrate d'argent est le réactif des chlorures parce qu'à leur contact, en solution, il donne un précipité blanc qui, à la lumière, passe progressivement du bleu au mauve puis même parfois au noir, selon le degré de concentration des agents en présence.

D'autres réactifs sont des substances dont la couleur varie en fonction du PH des liquides avec lesquels on les mélange. On dit qu'il y a virage de la couleur. On nomme habituellement ces substances (improprement selon moi) des "réactifs colorés." La plus connue de ces substances est sans doute le tournesol, qu'on trouve le plus souvent en laboratoire sous forme de languettes de papier colorées. Aujourd'hui, cependant, l'industrie chimique a mis au point des tigettes à plusieurs zones de coloration qui offrent des mesures beaucoup plus précises que le simple papier de tournesol. Toutes sortes d'expériences très démonstratives peuvent être aisément imaginées pour montrer comment ces réactifs réagissent. Deux d'entre elles combinent les notions dont il vient d'être question avec les observations qu'on peut faire sur la dispersion de certaines substances à travers des membranes semi-perméables...

#### 10.1.1. DIFFUSION, OSMOSE ET TENSION SUPERFICIELLE

En plaçant par exemple quelques gouttes d'un de ces réactifs dans une solution aqueuse chaude de gélatine qui sera coulée dans une boîte de pétri et en posant ensuite, sur la gélatine solidifiée, des gouttes d'une substance acide ou basique, on peut voir se former progressivement des cercles colorés ou décolorés s'élargissant de plus en plus à mesure que la substance pénètre la gélatine. Cette expérience peut également être réalisée avec des substances produisant, entre elles, des précipités. En 1885, on découvrit que la diffusion de ces précipités s'effectuait par ondes concentriques et, à partir de 1901, Stéphane Leduc montra que les champs de



Dispersion de substances réactives

diffusion de ces précipités pouvaient être monopolaires ou bipolaires, ayant toutes les propriétés des champs magnétiques ou électriques, notamment en ce qui concernait l'attraction des pôles contraires. Il constata également qu'à la manière des ondes, ces champs de diffusion pouvaient se réfracter en passant à travers des prismes et même que des orifices étroits pouvaient donner lieu à des sources nouvelles d'ondes de diffusion exactement comme ce qui est observé pour des ondes sonores ou lumineuses (MARY Albert et Alexandre : *Dictionnaire de biologie physicisme*, Paris, Maloine, 1921, articles Diffusion et Périodicité.)



Une autre manière d'effectuer ces observations est de produire ce que l'on nomme des "anneaux de Liesegang." Une fois encore on choisit deux substances qui réagissent entre elles en formant des précipités colorés. On fait une solution de la première qu'on place dans une éprouvette et on fait chauffer jusqu'à ébullition avec de l'agar agar. Cette dernière substance, qui produira au final une gélification, a l'avantage de ne pas mousser comme le fait la gélatine. Cela fait, on laisse reposer une nuit. Le jour suivant, lorsque la gélification est bien nette, on verse la dilution de la seconde substance et on ferme l'éprouvette à l'aide d'un bouchon qui assurera une légère pression à la surface solide du gel. Les deux substances vont réagir d'abord en surface puis en profondeur en formant des anneaux périodiques. L'exemple ci-contre a été obtenu par une solution de sulfate de nickel (gélifiée) et une solution d'ammoniaque.

On ne peut parler de la dispersion à travers des membranes semi-perméables sans dire un mot de l'osmose. Il est aisé de montrer ce phénomène à l'aide d'un matériel simple. Il suffit d'acheter, dans un magasin d'alimentation, un paquet de ces petites feuilles transparentes carrées qu'on nomme papier cellophane et qui servent à recouvrir les pots de confiture. On se munira d'un entonnoir cylindrique sur le sommet duquel on apposera le papier cellophane humide et tendu qu'on maintiendra en place à l'aide d'un élastique. La partie cylindrique de l'entonnoir sera remplie d'eau très sucrée jusqu'à l'étranglement. Ensuite, cet entonnoir sera plongé, tête en bas, dans un bécher d'eau. À côté de cela, on fera l'expérience inverse, en remplissant la partie cylindrique d'un entonnoir avec de l'eau et en plongeant ensuite l'entonnoir dans de l'eau sucrée. On constatera aisément l'élévation ou l'abaissement du liquide dans l'entonnoir.

À ces expériences il faut en ajouter une autre qui concerne les tensions superficielles. On prend une boîte de pétri d'un diamètre de 5 cm à peu près et on y place une goutte de mercure. On recouvre complètement cette dernière d'une couche d'acide nitrique dilué (entre 1/8 et 1/10e). Enfin, on laisse tomber dans le liquide un peu de bichromate de potassium, si possible sous forme d'un gros cristal unique. Il se forme de l'acide chromique qui, en diffusant dans le liquide, créera des modifications de la tension superficielle au contact de la goutte de Hg. On verra alors cette dernière se déformer et lancer des pseudopodes un peu à la manière dont se déplace une amibe. Raison pour laquelle on a appelé jadis cette expérience "l'amibe mercurielle."

## 10.2. QUELQUES REACTIFS SIMPLES OU FREQUENTS

**Le jus de choux rouge** - Beaucoup de professeurs de chimie ou d'amateurs peuvent utiliser, en lieu et place de la teinture ou du papier de tournesol, du jus de choux rouge obtenu en faisant cuire des lamelles de choux dans de l'eau et en filtrant ensuite le liquide mauve obtenu. On peut également obtenir une teinture de choux rouge en écrasant les lamelles de choux dans de l'alcool. Dans les deux cas ce liquide ne peut être conservé longtemps, ce qui en fait un réactif coloré bien peu pratique en fin de compte. Mais il est cependant très démonstratif et permet d'étendre une leçon de chimie à des notions culinaires (ajout de vinaigre ou de bicarbonate de soude pour modifier la teinte du choux).

**Le sirop de violette** - Ce réactif coloré, agissant un peu comme le tournesol et le choux rouge, n'est plus guère utilisé de nos jours. Ce sirop (donc forcément sucré) qui se conserve bien se trouve tout préparé dans le commerce. Il est violet, devient rouge avec les acides et vert avec les alcalis.

**La phénolphthaléine** - Avec la teinture aqueuse de tournesol, la solution alcoolique de phénolphthaléine est sans doute le réactif coloré le plus employé dans les laboratoires de chimie. Ce produit étant relativement coûteux à l'achat, je conseille d'en acheter plutôt une solution alcoolique, laquelle, à raison

de quelques gouttes de temps à autre, durera très longtemps. La phénolphthaléine servant à mettre en évidence certains PH, je n'insisterai donc pas. Je signalerai cependant une expérience édifiante et peu connue. On verse de l'acide carbonique (eau pétillante) dans une solution basique teintée de phénolphthaléine. La décoloration se produit alors graduellement.

**L'infusion de bois de campêche** - Ce réactif coloré ne renseigne pas sur le PH mais bien sur les constituants métalliques de toute une série de sels. Il s'avère donc précieux bien qu'il soit aujourd'hui ignoré de la plupart des laboratoires amateurs et scolaires. En faisant infuser du bois de campêche dans de l'eau bouillante, on peut obtenir une liqueur colorée en rouge foncé dont le constituant qui nous intéresse est l'hématoxyline. Ce constituant peut être obtenu plus pur en épuisant du bois de campêche par de l'alcool éthylique chaud. On obtient un liquide rouge qui réagit, sans former de précipités, avec plusieurs sels métalliques (Toujours préférer une préparation récente d'hématoxyline diluée ou non dans l'eau selon les cas).

Exemples :

Potassium → lilas

Mercurure 2 → jaune or

Cobalt → orange

Nickel → orange

Cuivre → noir

Etain → lilas-rouge

Cadmium → bleu indigo

Zinc → orange

D'autres réactions du genre méritent encore d'être signalées avec la solution alcoolique diluée dans l'eau:

Ammoniaque (et non l'ammonium) → magnifique couleur mauve/rouge

HCl → coloration rouge

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étendu → orange qui devient plus jaune à mesure qu'on ajoute de l'eau

HNO<sub>3</sub> → la matière colorante est peu à peu décomposée, puis la réaction s'emballe avec production de NO<sub>2</sub>

Eau de baryte → précipité qui finit par devenir violet au contact de l'air. Si les solutions sont privées d'air par ébullition préalable, le précipité est blanc et se colore rapidement en bleu.

Acétate de plomb → précipité bleu (le précipité serait blanc si les solutions étaient privées d'air par ébullition préalable).

Si la solution d'hématoxyline dans l'alcool est diluée dans l'eau et qu'on y ajoute de l'éther, ce dernier, qui reste en couche par-dessus le liquide, se colore peu à peu en jaune.

**Le curcuma** - Dans la pratique, on extrait le principe actif du curcuma par l'alcool puis on verse cette solution sur du papier filtre et on laisse sécher car les réactions qui vont être signalées ne se produisent pas avec la solution alcoolique de curcuma.

Le papier sec au curcuma devient brun au contact des solutions alcalines.

Si ce papier, sec, est passé au-dessus de NH<sub>4</sub>OH, il devient également brun mais redevient jaune à mesure que NH<sub>3</sub> se dissipe. Si, sur le papier encore brun, on verse une goutte de solution NaOH, la tache brune devient bleue. Idem avec une goutte de NH<sub>4</sub>OH qu'on laisse sécher/s'évaporer.

Le papier de curcuma est également le réactif classique de l'acide borique et du chlorure ferrique. Si on verse quelques gouttes de solution alcoolique d'acide borique sur un papier au curcuma et qu'on laisse sécher, on obtient une coloration rouge. Une coloration brun-rouge apparaît dans les mêmes conditions avec le chlorure ferrique.

### 10.3. REACTIFS SPECIFIQUES DIVERS

**Réactif de l'ammoniaque et des sels d'ammonium (Réactif de Nessler)** - Pour préparer +/- 300 cc de ce réactif inaltérable, il faut procéder comme suit :

1°) Préparer séparément 3,4 gr de HgCl<sub>2</sub> et 9 gr de KI

2°) Préparer une centaine de ml d'une solution de NaOH de 1,336 de densité

3°) Dans une éprouvette graduée de 100 ml fermant bien, on place le HgCl<sub>2</sub> et le KI et on additionne progressivement de l'eau jusqu'à atteindre 100ml. Au début, le liquide se colore en jaune et il se forme un précipité rouge brique qui, peu à peu, se dissout pour ne laisser qu'une liqueur jaune or. On transvase alors dans un flacon en PVC et l'on ajoute encore 150 ml d'eau afin d'obtenir ainsi 250 ml de liquide. Enfin, on ajoute 75 ml de la lessive de soude et on laisse reposer en ne vissant pas complètement le bouchon sur le flacon dans les premiers jours. A la longue, le réactif laisse toujours déposer une couche

rougeâtre. Conservé dans un flacon PVC, il ternit ce dernier mais ne présente pas d'autre inconvénient. Ce réactif, très connu, produit un précipité aisément identifiable lorsqu'il est versé dans la solution d'un sel d'ammonium.

**Réactifs du chlore et du brome** - Mélanger 1cc d'aniline + 40 cc d'eau ou bien mélanger 8gr de phénol + 1cc d'aniline + 200 cc d'eau à 60-70°.

Ces deux réactifs doivent être conservés dans des flacons bruns, le premier étant mélangé avant l'emploi. Ils réagissent tous deux de la même manière. Avec le brome ils donnent un précipité blanc et avec le chlore un précipité rouge brun.

**Réactif des sels ferriques** - Le sulfocyanure de Na que l'on trouve dans le commerce, est le réactif des sels ferriques

- Dans une sol de chlorure ferrique, qq gouttes de sulfocyanure → liquide rouge rubis
- Dans ce liquide, on ajoute ammoniacque → précipité rouge de cyanure de Fe
- Dans le même liquide, on ajoute  $\text{HNO}_3$  qu'on chauffe légèrement → liquide de couleur dorée

**Réactif des phosphates** - On prépare une solution de molybdate d'ammonium dans du  $\text{HNO}_3$  très dilué. Avec une solution d'un phosphate, il se forme un précipité jaune. Très lentement à froid, mais très rapidement à chaud. Une autre formule, un peu plus compliquée existe : 250ml  $\text{HNO}_3$  concentré + 25ml d'ammoniacque concentrée et 35 gr de molybdate d'ammonium. Je la donne à titre purement indicatif.

**Réactif ammoniaco-magnésien des phosphates** - On mélange 15gr de chlorure d'ammonium à 13 gr de chlorure de magnésium. On complète par 200 ml d'eau et qq gouttes d'ammoniacque afin que l'ensemble soit basique. Ajouté à un phosphate, ce réactif donne un précipité blanc.

**Réactif des nitrates et des nitrites** - Dissoudre 3 gr de phénol dans 20cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et pur.

**Réactifs des phénols** - Verser 0,5ml de formol dans 25ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Deux gouttes de ce réactif donnent des traces rouges et blanches dans un phénol.

**Réactif de l'urée, de l'ammoniacque, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'aniline** - Ce réactif est en fait de l'hypobromite de sodium. Dans 50cc d'une lessive de soude ( $D = 1,33$ ) + 100 cc d'eau, on ajoute 5cc de brome. L'ensemble, refroidi, est agité sur agitateur magnétique jusqu'à solution complète du brome et obtention d'un liquide jaune-or.

**Réactif de Fehling** - Bien connu des chimistes et des biologistes, ce réactif est en fin de compte assez facile à préparer alors qu'il est vendu à prix élevé dans le commerce spécialisé. Dans une bouteille "A" on fait dissoudre 7gr de sulfate de cuivre dans 100 ml d'eau distillée. Dans une bouteille "B" on fait dissoudre 10gr de NaOH + 6gr de tartrate sodico-potassique (sel de Seignette) dans 100 ml d'eau. Les deux solutions doivent être conservées séparément jusqu'au moment de leur emploi. A ce moment-là, il convient de mélanger une même quantité des deux flacons et d'opérer l'identification de la substance avec ce mélange tout frais préparé.

## 10.4. REACTIFS MOINS SPECIFIQUES

D'autres réactifs sont moins spécifiques car ils permettent d'identifier plusieurs substances ou composants divers. En voici quelques-uns...

**Réactif au mercurisulfocyanure d'ammonium** - On le prépare en mélangeant 3gr de chlorure mercurique + 3,5 gr de sulfocyanure d'ammonium que l'on fait dissoudre dans 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Avec un sel de zinc il forme un précipité blanc de mercurisulfocyanure de zinc.
- Avec un sel de cobalt il forme lentement un précipité bleu de mercurisulfocyanure de Co.
- Avec un sel de zinc dans lequel on a mis une trace de cobalt, il se forme un très beau précipité bleu.
- Avec un sel de zinc et une trace de cuivre, on obtient un précipité vert sur lequel surnage du brun.

**Le ferrocyanure de potassium** - Une solution aqueuse de ce sel produit des précipités diversement colorés avec des sels métalliques divers. Il est donc tout aussi intéressant que la teinture de bois de campêche citée ci-dessus. Exemples :

BLANC : Plomb, Etain, Zinc, Cuivre II, Cadmium, Antimoine

BLANC GELATINEUX : Mercure II et III

BLANC devenant rosé : Manganèse  
VERT pomme : Nickel  
VERT chlorophylle : Cobalt  
VERT grisâtre : Chrome  
VERT foncé : Molybdène  
BLEU foncé : Fer III  
ROUGE brun : Cuivre III

**ACIDE (PYRO)GALLIQUE** - Cet acide, en solution, donne quelques précipités qui permettent d'identifier aisément quelques sels :  
avec sulfate ferreux → bleu  
avec chlorure fer III → rouge rubis ou rouge brun  
avec cyanure de Na → devient rouge puis s'éclaircit. Agiter : le rouge reparaît

**SULFOCARBONATES ALCALINS** - Les sulfocarbonates alcalins produisent des précipités avec certains sels métalliques :  
BRUN avec les sels de cuivre  
JAUNE SALE avec les sels d'argent et de mercure  
ROUGE avec les sels de plomb

## 10.5. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

### Sodium :

- On place de petits morceaux de sodium dans un flacon hermétiquement bouché contenant  $\text{CS}_2$  et on laisse digérer de nombreux jours à l'ombre et au frais. Les fragments de sodium se recouvrent d'une couche noire qu'une agitation fait tomber au fond du flacon. On poursuit l'expérience de longues semaines afin d'obtenir une grande quantité de ces particules noires. Enfin, on retire du flacon le sodium non transformé puis, dans deux cristallisoirs, on laisse évaporer le  $\text{CS}_2$  après avoir partagé le liquide bien agité au préalable en deux parts plus ou moins identiques afin d'obtenir deux quantités plus ou moins égales de masse noire. Dès que le sulfure de carbone s'est évaporé dans le premier cristallisoir, on verse par-dessus de l'alcool éthylique. On obtient ainsi un liquide rouge. Lorsque le  $\text{CS}_2$  s'est évaporé dans le second cristallisoir, on attend quelques minutes et on constate que les particules noires sont très déliquescentes car elles absorbent visiblement l'humidité atmosphérique. On les noie ensuite dans l'eau et on constate que celle-ci prend une couleur rouge rubis. Cette solution aqueuse colore fortement la peau et il faut donc prendre des précautions. Divers acides dont HCl donnent dans ce liquide un précipité jaune brun de  $\text{C}_3\text{S}_2$  qui est insoluble dans  $\text{CS}_2$  et qui se dissout sans altération dans les hydroxydes alcalins en y redonnant sa couleur rouge.

- On remplit d'eau un grand plat en terre cuite et on y laisse tomber un fragment de sodium. Celui-ci prend rapidement l'apparence d'une bille de couleur blanche et brillante qui tourne un peu en tous sens sur la surface de l'eau en émettant un petit chuintement permanent et en laissant échapper un peu de vapeur. En fait, il s'agit de vapeur d'eau causée par la forte température atteinte au niveau du métal. Si on a eu soin de mélanger auparavant un indicateur coloré adéquat, on voit que le sodium laisse derrière lui une traînée colorée correspondant à la création de NaOH qui se dissout immédiatement dans l'eau. La fin de l'expérience peut être dangereuse. En effet, le globule de sodium a tendance à venir s'accrocher au bord du plat puis à éclater. Il faut ne pas se tenir trop près pour éviter les projections. Si le plat était en verre, il risquerait lui-même d'éclater à cause du point de chaleur important causé à cet endroit précis.

- On remplit d'eau un grand plat en verre ou même en PVC et, à la surface de cette dernière, on dépose un papier filtre bien épais d'une dizaine de centimètres de diamètre qui, rapidement, s'humecte d'eau sans toutefois couler. On pose un petit morceau de sodium sur ce papier filtre qui, en l'immobilisant, le fait s'enflammer. La flamme est jaune. Le résultat de l'expérience est assez semblable à la précédente. Attention toutefois à la fin de l'expérience ou à la possible perforation du papier, ce qui pourrait libérer le sodium ou le faire éclater.

### Fer, Zinc, Cuivre, Nickel, Etain, Plomb :

- Un clou, plongé dans une éprouvette contenant HCl ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  moyennement concentrés dégage de

l'hydrogène et forme un chlorure ou un sulfate qui colorent peu à peu le liquide. Le carbone contenu dans l'acier est également libéré sous forme de particules noires.

- Un grand clou, genre pointe de Paris, maintenu par un mince fil de fer, est plongé tout entier dans une éprouvette contenant de l'acide nitrique fumant. Rien ne semble se passer. On l'en retire et le plonge aux 4/5 dans une autre éprouvette d'acide nitrique moyennement concentré. Rien ne se passe encore. On touche ensuite la tête du clou à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri. Aussitôt, une réaction énergique se produit et il y a dégagement de vapeurs rouges toxiques. Cette expérience illustre le phénomène de "passivité."

- Un clou, placé dans une solution de sulfate de cuivre, semble rouiller rapidement. En fait, la couche brune qui se forme et s'en détache est constituée de cuivre. Peu à peu, la solution de départ change de couleur.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de fer. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, précipite en blanc par le nitrate d'argent. Ce précipité est soluble dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- Dans une eau de brome bien concentrée, on verse une bonne quantité de limaille de fer et on place sur un agitateur magnétique. Un changement de couleur se produit rapidement et, peu à peu, la solution verdit. Il faut ensuite la filtrer pour obtenir une solution de bromure de fer verte dont on peut chasser le brome en surplus en portant à ébullition.

- Une lame de zinc réagit vivement avec  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  moyennement concentrés. Il y a un dégagement abondant d'hydrogène mais le liquide ne change pas de couleur.

- Placer du zinc dans de l'acide formique. A froid la réaction est très faible. Il faut chauffer pour que des torrents de gaz s'échappent. Il se forme alors du formiate de zinc en partie insoluble dans le liquide.

- Quelques morceaux de zinc sont placés dans  $\text{HNO}_3$  concentré. L'attaque est rapide, avec dégagement de vapeurs nitreuses ( $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ ). On laisse la réaction s'achever et on constate, par réactif de Nessler, la présence d'ions ammonium dans le liquide.

- Le Zn réagit légèrement dans une solution de HI.

- Dans un flacon où l'on a mis de la poudre de zinc, on verse une solution aqueuse de  $\text{SO}_2$ . Celle-ci se colore assez rapidement en jaune du fait de la formation d'hydrosulfite de ou dithionite de zinc. On en verse un peu dans une solution de sulfate de cuivre. Aussitôt du cuivre en fines particules se précipite. La même substance réduit les sels des métaux lourds et décolore lentement l'indigo.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de zinc. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, fait un précipité blanc avec le nitrate d'argent et ce précipité se dissout dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- Découper une languette de zinc et la suspendre avec un fil dans une éprouvette à pied où se trouve une solution concentrée d'acétate de plomb. La languette va se recouvrir de cristaux de Pb (arbre de diane) qu'on fera tomber au fond en secouant. Au final, il y aura de l'acétate de zinc et du Pb. Pour éviter la formation d'un sous-sel insoluble ou de carbonate de plomb engendré par l'acide carbonique de l'air, qui ralentiraient ou stopperait l'action, il est bon d'ajouter un peu d'acide acétique au mélange.

- Dans une grande éprouvette, on place un peu de zinc en poudre et on recouvre largement de teinture d'iode, c'est-à-dire d'iode en solution dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de KI. Lentement, la teinture d'iode se décolore et l'on observe la formation d'une sorte d'amalgame de zinc, léger et flottant.

- Voici une expérience très curieuse... On trempe une lame de zinc dans une solution de chlorure de Hg mélangée de HCl. Le HCl va décapier le zinc et le sel va former un amalgame à la surface du métal. Après un certain temps, quand la lame a pris une teinte grise uniforme et qu'il ne se dégage plus guère de bulles de  $\text{H}_2$ , on rince la lame et on la place dans de l'acide sulfurique dilué. Rien ne se passe. Si on la touche alors à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri, c'est à la surface du cuivre et non du zinc que  $\text{H}_2$  se dégage.

- Dans une éprouvette large, on verse du cuivre en poudre. Par-dessus, on verse alors de la teinture d'iode (Eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme des iodures.



- A froid, le cuivre réagit avec  $\text{HNO}_3$  (Déjà signalé comme moyen de préparation classique de NO).
- Placer une languette de Cu dans une éprouvette où l'on a mis de l'eau de brome fraîchement obtenue. Peu à peu, la coloration passe au vert par formation d'un bromure. Si on utilise de l'eau bromée au maximum (en contact avec un excès de brome pendant plusieurs jours) et qu'on y place des morceaux de cuivre avant de bien boucher, la réaction est différente. Après de nombreuses heures, le liquide passe du rouge-orange au brun, puis au jaune terre de sienne, puis à un vert émeraude et enfin au bleu ciel. Il s'est formé une solution de bromure de cuivre. Si on évaporait dans le vide on obtiendrait des cristaux noirs de bromure de cuivre qui, chauffés, redonneraient du brome en se transformant en protobromure. Voici une troisième manière de réaliser cette expérience : sur un peu de brome placé dans une petite capsule, on fait tomber un peu de poudre de cuivre. Une réaction se produit et on laisse disparaître le  $\text{Br}_2$ . Il reste une sorte de poudre noire qui, arrosée d'eau, donne une teinte blanche. Il va sans dire que cette dernière expérience doit être réalisée en plein air ou sous fort tirage...
- On place une languette de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. Le cuivre se recouvre bientôt d'aiguilles d'argent tandis que le liquide bleuit par formation de nitrate de cuivre.
- On mélange un peu d'anhydride arsénieux à HCl dilué de moitié et on place dans ce liquide une large lame de cuivre. Cette dernière va devenir noire par dépôt d'arsenic sur sa surface.
- Le cuivre réagit à froid avec l'acide acétique en présence d'air. Il suffit, pour le constater, de verser un peu de vinaigre ou d'acide acétique sur une lame de cuivre. L'acétate de cuivre étant toxique, voilà pourquoi il ne faut jamais permettre à des aliments mélangés de vinaigre d'entrer en contact avec du cuivre.
- Le nickel réagit à froid de façon classique avec HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mais la réaction est faible s'ils sont peu concentrés.
- Le nickel réagit avec  $\text{HNO}_3$  fumant à la manière du fer, en devenant passif. Autre ressemblance avec le fer : il est magnétique.
- $\text{HNO}_3 + \text{Sn} \rightarrow$  torrents de vapeurs rouge et un "sel" blanc se dépose (acide métastannique) soluble dans KOH. Certains auteurs disent que l'acide fumant ne réagit pas mais que sitôt que l'on ajoute un peu d'eau la réaction devient très exothermique et même lumineuse, chose que je n'ai jamais observée.
- Placer Sn en excès dans HCl concentré. L'attaque débute progressivement et va s'intensifiant avec production d' $\text{H}_2$ . On fait bouillir brièvement pour chasser HCl et mettre un terme à la réaction (qui peut durer très lentement encore pendant plusieurs jours). A la fin, on verse dans une bouteille en y ajoutant peu d'eau ou HCl dilué. Si l'on ajoutait trop d'eau, ce sel d'étain se décomposerait.
- Dans un petit creuset, on place un peu de brome puis on y laisse tomber deux granules d'étain. Très vite, l'étain est attaqué et il y a dégagement de fumées rouge et même de lumière. A la fin, il subsiste un liquide transparent que l'on peut diluer dans l'eau. C'est du bromure d'étain  $\text{SnBr}_2$  qui réagit avec  $\text{MnO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour redonner du  $\text{Br}_2$ .
- Le plomb réagit déjà à froid avec l'acide nitrique concentré.

### **Magnésium, Aluminium :**

- Le magnésium réagit vivement à froid avec HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  même dilués. Mais il réagit également avec beaucoup d'acides faibles, y compris l'eau pétillante ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).
- On verse de l'eau oxygénée sur de la grenaille de magnésium. Un dégagement de bulles est observé et, lentement, la grenaille se recouvre d'une pellicule blanche. Le liquide devient peu à peu très alcalin. Cette réaction perdure de très nombreuses heures.
- Un peu de rognure de magnésium est attaquée par de l'eau fortement bromée. Celle-ci perd peu à peu sa couleur en même temps qu'il se forme un bromure de magnésium.
- Un ruban de magnésium de quelques centimètres de long est placé dans de la teinture d'iode (iode

diluée dans  $\text{H}_2\text{O}$  additionnée de KI). Il faut de longues heures pour que le magnésium se recouvre d'une pellicule orange.

- De l'aluminium déposé dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique provoque une réaction très exothermique qui s'emballe rapidement au point que de la mousse et du liquide s'échappent souvent du tube et coulent à l'extérieur de celui-ci tandis que l'on voit un jet d'hydrogène percer cette mousse au sommet. Une réaction semblable est obtenue avec l'acide formique.

- On verse une solution assez concentrée de NaOH sur de l'aluminium. La réaction démarre doucement mais s'accélère puis s'emballe. Il y a formation d'aluminate de sodium avec dégagement d'hydrogène. Réaction très exothermique. Si, avant l'emballement, on verse dans l'ensemble une solution de nitrate de sodium, bientôt on constate qu'un papier réactif humide signale la formation d'une base et on sent une nette odeur de  $\text{NH}_3$ .

- Dans une éprouvette assez haute, on verse un peu de brome liquide puis on y jette une boulette de papier aluminium. La réaction ne démarre pas aussitôt ce qui peut entraîner une illusion dangereuse car il serait erroné de vouloir y regarder de près (d'ailleurs, pour rappel, on ne regarde jamais dans une éprouvette en l'inclinant vers ses yeux). Soudain, la réaction très exothermique démarre. Des flammes sont visibles. On la laisse s'achever jusqu'à disparition du brome et refroidissement puis, à l'aide d'une pissette, on verse un peu d'eau. On entend des crépitements.

- L'acide bromhydrique réagit avec de nombreux métaux à froid, mais d'une manière habituellement assez douce. En revanche, avec Al, la réaction est très vive.

- Dans un flacon bouchant bien, on place du sulfure de carbone, de l'iode et un excès de poudre d'aluminium. On laisse digérer une semaine ou davantage dans un endroit sombre. Le jour venu, on vide dans un cristalliseur et on place au grand soleil ou sur une source moyennement chaude située dans un endroit bien ventilé. Le  $\text{CS}_2$  s'évapore et l'iode restant se sublime. On rince à l'eau et on filtre. On obtient ainsi une solution d'iodure d'aluminium. Si on y ajoute un peu de  $\text{MnO}_2$  et quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'iode s'en dégage (chauffer légèrement à ce moment si nécessaire).

- On fait tremper peu de temps une feuille d'aluminium dans une solution de chlorure de mercure II. Elle se ternit assez rapidement. On la rince très rapidement en la plongeant dans un peu d'eau et on la glisse dans une éprouvette remplie d'eau. On voit de petites bulles d'hydrogène s'élever de la feuille d'aluminium qui disparaît peu à peu dans le liquide. Si on l'avait laissée dans son bain de chlorure de mercure II, elle aurait disparu de même.

### **Mercure, Argent, Or :**

#### **REMARQUES IMPORTANTES AU SUJET DU MERCURE**

Le mercure qui peut s'assembler en grosses gouttes ou se diviser en petites fut longtemps considéré comme un "jouet" qu'on donnait aux enfants pour s'amuser. C'est pourtant un redoutable poison et un pollueur important. Au contact de l'air, y compris dans son flacon, il forme un oxyde et sa surface s'en recouvre peu à peu. Dans les laboratoires professionnels on n'hésite pas à le distiller pour le purifier. Dans les laboratoires amateurs ou scolaires, il suffit de mélanger le mercure avec de l'eau très légèrement acidulée par HCl, d'agiter le tout dans une poire à robinet puis de décanter et sécher un remuant le métal dans son flacon avec une boulette de papier filtre. Récupérer le maximum de mercure métallique à chaque expérience dans un petit flacon spécial, et laver ces résidus périodiquement selon les indications ci-dessus avant de vider ce mercure ainsi récupéré dans son flacon principal.

- L'acide nitrique réagit à froid sur le mercure, comme sur le cuivre, en donnant du nitrate mercurieux et du NO qui se transforme aussitôt en  $\text{NO}_2$ . Etant donné le prix du mercure, on lui a toujours préféré le cuivre pour préparer le NO.

- Le mercure est légèrement attaqué par une solution de HI
- Quelques gouttes de mercure mises en contact avec un morceau de sodium forment un amalgame solide par simple agitation. La réaction se fait d'un seul coup, parfois avec une flamme résultant de l'inflammation du pétrole qui peut recouvrir encore partiellement le sodium. Si cet amalgame est plongé dans de l'eau, il y a dégagement d'hydrogène et, peu à peu, le mercure liquide reparaît tandis que le liquide devient une solution de NaOH. Si, au contraire, cet amalgame est plongé dans une solution relativement concentrée de chlorure d'ammonium, l'amalgame gonfle subitement et se boursoufle comme le ferait de la lave en fusion. La couleur de cette "lave" est argentée, comme l'est le mercure bien pur. Lentement la réaction se calme et l'on peut récupérer le mercure métallique utilisé au départ.
- Le mercure s'amalgame aisément avec l'argent et l'or. L'expérience peut être réalisée avec un vieux couvert en argent et une feuille d'or.
- Sur une feuille de cuivre, déposer une goutte de chlorure de mercure → tache d'amalgame qui disparaît sitôt qu'on chauffe.
- On prétend que le mercure ne s'amalgame pas à l'aluminium. Pourtant, si on place dans une éprouvette fermée un peu de mercure, une boulette de papier aluminium et quelques gouttes d'eau et qu'on maintient l'ensemble à une douce chaleur pendant plusieurs jours, une réaction se produit. L'aluminium devient noir et de petites aiguilles blanches peuvent être observées.
- Dans une éprouvette, on met 2 cm de Hg puis une couche de 1cm de  $H_2SO_4$  dilué. On y laisse tomber une feuille de cuivre. Après un long moment, un amalgame devient bien visible sur le cuivre dont la teinte est devenue différente. On peut frotter avec un chiffon sec pour faire briller.
- Le mercure réagit avec  $H_2O_2$ . La réaction commence lentement puis, au bout d'une dizaine de minutes, s'accélère fortement. Il se forme de l'oxyde de Hg rouge/brun.
- Dans une éprouvette où l'on a mis une goutte de mercure, on place quelques cristaux de permanganate de K et on ajoute un peu d'eau. Lentement il se forme de l'oxyde mercurieux qui, si l'on fait bouillir, deviendra de l'oxyde mercurique.
- Dans une éprouvette large, on place une grosse goutte de Hg et on verse par-dessus de la teinture d'iode (Eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme une sorte d'amalgame blanc. Si, par contre, dans une éprouvette fermée on mélange du mercure et des paillettes d'iode, le mercure se recouvre lentement de taches colorées. Il se forme ainsi deux types d'iodures.
- Dans une éprouvette, on place une goutte de mercure et on verse par-dessus du KI concentré. Il se forme peu à peu de l'iodomercurate de potassium basique.
- Dans un pilon de verre, on écrase en tournant du soufre en fleur avec du mercure. Il se forme une poudre noire de sulfure de mercure qu'on peut ensuite faire chauffer fortement dans une éprouvette en pyrex. Ce sulfure de mercure laisse échapper du soufre et laisse un miroir de mercure ou de minuscules gouttelettes de ce métal sur la paroi de l'éprouvette. On a ainsi artificiellement produit du cinabre et recréé en laboratoire le mode de production du mercure. Le mercure qui ne s'est pas combiné dans le pilon peut être lavé à l'eau additionnée d'un peu de HCl et récupéré.
- L'argent réagit à froid avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique pour former des sels correspondants et de l'hydrogène. Il réagit également avec l'acide nitrique pour donner du nitrate d'argent et du NO qui se transforme aussitôt en  $NO_2$ .
- Plongé dans une solution aqueuse de  $H_2S$ , de l'argent se recouvre aussitôt d'une couche noire de sulfure. L'expérience peut également être faite avec  $H_2S$  gazeux. L'humidité favorise la réaction (pourquoi doit-on nettoyer périodiquement des couverts en argent ?).
- Deux petits béchers sont remplis respectivement de HCl et de  $HNO_3$  tous deux concentrés. Un morceau de feuille d'or est déposé dans chacun d'eux. Rien ne se passe. Les contenus des deux berlines sont alors vidés dans un troisième, plus grand. Le liquide jaunit de plus en plus, dégage peu à peu une odeur de chlore et les feuilles d'or disparaissent assez rapidement. Faire évaporer une partie de ce liquide et le conserver ensuite pour des expériences sur des sels d'or. Le mélange HCl+ $HNO_3$  est appelé "eau

régale", nom qui lui vient de l'époque des alchimistes. C'est un des rares composés chimiques qui puisse "dissoudre" l'or. Lorsque cette réaction a lieu, le liquide contient en fait un mélange instable et variable de sels d'or qui ne sont pas simplement un chlorure d'or. Certains auteurs le définissent comme une solution d'acide chloraurique. Même la composition et la fabrication de l'eau régale varie d'un auteur à l'autre. Mais cela n'a pas lieu de retenir davantage notre attention ici.

### **Cadmium**

- On place un morceau de cadmium dans HCl concentré → dégagement de  $H_2$  et formation de chlorure de cadmium.

- On place un morceau de cadmium dans  $HNO_3$  dilué → réaction vive. Dégagement de gaz qui se colore en rouge et formation de nitrate de cadmium.

- On place un morceau de cadmium dans de l'acide sulfureux récemment préparé. Au bout d'une trentaine de minutes, il se forme déjà un mélange de sulfite et de sulfure de cadmium jaune, sans dégagement gazeux. Laisser la réaction se poursuivre plusieurs jours.

- On place un morceau de cadmium dans de l'eau et du brome (pas de l'eau de brome car la dilution serait trop grande). On bouche le flacon. Après longue digestion (c'est-à-dire après un long contact entre les substances), on observe des aiguilles blanches de bromure de cadmium solubles dans l'éther.

### **Bismuth :**

- On place un morceau de Bismuth dans du  $HNO_3$  concentré mais non fumant. Réaction vive. Dégagement de NO qui devient  $NO_2$  au contact de l'air. Lente coloration du liquide en vert par  $NO_2$  qui disparaît ensuite pour laisser un liquide transparent contenant le nitrate de bismuth. Selon les concentrations, ce liquide pourrait se cristalliser. Si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité blanc de nitrate basique. Si sur ce précipité on reverse  $HNO_3$  et qu'on agite bien, la liqueur redevient limpide.

- On place un morceau de bismuth dans de l'eau régale tout juste préparée. Réaction vive et formation d'un chlorure qui se dissout dans l'excès d'acide. Si on ajoute de l'eau, il y a formation d'un précipité blanc.

### **- Cobalt :**

- Le cobalt réagit avec HCl et  $H_2SO_4$  étendus. Il y a dégagement d'hydrogène et formation des sels correspondants.

- Dans une éprouvette où l'on a mis  $HNO_3$  dilué, on met un peu de poudre de cobalt. On observe que le liquide rougit. Il se forme un sel de cobalt, du  $NH_3$  qui se combine avec l'acide et un dégagement de  $N_2$ . Si l'expérience est faite avec 2 cm<sup>3</sup> de  $HNO_3$  concentré et un peu de poudre de cobalt, on obtient une réaction vive avec dégagement de  $NO_2$ . Si le cobalt est placé dans de l'acide nitrique fumant, il devient passif, comme le fer et le nickel.

### **Antimoine :**

- L'antimoine est attaquée par  $HNO_3$  à 68% mais lentement. Il se forme une poudre blanche qui semble être de l'acide métaantimonique. Certains auteurs disent qu'il se forme du  $Sb_2O_3$  qui, calciné légèrement, donnera de l'anhydride antimonique soluble dans HCl.

- L'eau régale contenant un excès de HCl réagit avec l'antimoine. Des gaz rutilants s'échappent et il reste en principe une solution de trichlorure  $SbCl_3$  mélangée de substances résiduelles.

- Dans une éprouvette large et haute dans laquelle on a versé un peu de brome, on laisse tomber de l'antimoine en poudre. Réaction vive. On laisse ensuite s'évaporer  $Br_2$  et on constate qu'il reste des cristaux de bromure d'antimoine. L'eau ajoutée provoque un précipité blanc soluble dans HCl. Si on utilise

au départ une solution de brome dans  $\text{CS}_2$ , la réaction est moins vive qu'au contact direct du brome. Dans ce second cas, si on laisse le sulfure de carbone s'évaporer, on retrouve les mêmes cristaux de bromure d'antimoine que ci-dessus et qui, en solution, donneront avec  $\text{H}_2\text{S}$  un précipité rouge.

- Dans un flacon où l'on a placé une solution d'iode dans  $\text{CS}_2$ , on verse une bonne quantité d'antimoine en poudre et on bouche. La réaction peut prendre plusieurs heures. Le liquide, de brun-violet va devenir progressivement jaune. Il y a formation d'iodure d'antimoine qui peut être récupéré en laissant  $\text{CS}_2$  s'évaporer au soleil.

## 10.6. OBTENIR DES PRECIPITES OU DES CHANGEMENTS DE COULEUR

### 10.6.1. REACTIONS AVEC LES HALOGENES ET HALOGENURES

#### Chlore

- On laisse tomber un fragment de carbure de Ca dans de l'eau de chlore. Un nuage noir de carbone se forme ainsi que du  $\text{HCl}$ . Comme déjà expliqué précédemment, on peut également faire tomber un fragment de carbure dans un grand flacon de  $\text{Cl}_2$  où on a placé un peu d'eau au fond. Idem encore si on fait barboter de acétylène dans de l'eau de chlore ou si on glisse un papier filtre trempé d'eau de chlore dans un flacon d'acétylène. Une seule expérience peut parfois, comme celle-ci, donner naissance à de nombreuses variantes qui peuvent avoir un réel intérêt pédagogique surtout quand elles sont aussi démonstratives.

#### Brome

- Dans une solution concentrée de  $\text{KOH}$  placée sur agitateur magnétique, on fait tomber lentement du  $\text{Br}_2$  dont chaque goutte se décolore. Peu à peu se forment des cristaux blancs de bromate de K tandis que le liquide rougit du fait d'une mise en solution d'une portion de  $\text{Br}_2$ . Quand  $\text{Br}_2$  ne se combine plus, on filtre. Le bromate, insoluble, reste dans le filtre. Le liquide restant est chauffé.  $\text{Br}_2$  s'en échappe très vite et le liquide reste transparent. Il contient du bromure de K dissout. On en prend une partie qu'on fait dessécher rapidement au sèche-cheveux ou à l'aide d'un épiradiateur puis on y ajoute  $\text{MnO}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et on chauffe légèrement →  $\text{Br}_2$  se dégage comme dans le cas de la préparation de ce gaz.

- On verse peu à peu de l'eau bromée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  fraîchement préparé. La couleur du brome disparaît au fur et à mesure. On teste par chlorure de baryum → précipité. Il s'est formé un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HBr}$ .

- Dans de l'ammoniaque diluée, verser petit à petit du brome ou de l'eau bromée. On observe, surtout avec le brome pur, un dégagement d'azote. Il se forme du bromure d'ammonium. On chauffe dans une éprouvette pour concentrer et voir apparaître les cristaux blancs de  $\text{NH}_4\text{Br}$  puis on ajoute une pincée de  $\text{MnO}_2$  et quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. On chauffe →  $\text{Br}_2$  se dégage à nouveau.

- Dans une large éprouvette où l'on a mis du brome liquide, on verse, petit à petit, du soufre. Il y a élévation de température et formation de monobromure de soufre  $\text{S}_2\text{Br}_2$ . Si on y ajoute  $\text{H}_2\text{O}$ , une lente hydrolyse se produit et du soufre se dépose en même temps qu'il se dégage du  $\text{HBr}$  et du  $\text{SO}_2$ . Cette hydrolyse est accélérée si l'on ajoute à l'eau un peu de bicarbonate de soude ou d'hydroxyde de potassium. L'expérience peut se faire de manière inversée : dans un petit flacon qui peut être aisément fermé, on place un peu de fleur de soufre puis on y fait couler du brome. Il se forme un liquide oléagineux dont l'odeur rappelle le chlorure de S. Versé dans l'eau, il forme des petites boules rouges.

- Dans un premier flacon, dissoudre  $\text{Br}_2$  dans  $\text{CS}_2$  et, dans un autre flacon, dissoudre du phosphore blanc dans  $\text{CS}_2$ . On mélange ensuite progressivement les deux liquides. La couleur jaune s'intensifie tandis que disparaît la couleur du brome. On place au soleil. On recueille du bromure de phosphore.

- Quelques gouttes de  $\text{Br}_2$  sur de l'arsenic donnent une réaction très vive. Prudence !

- Dans une solution acétique de fluoréscine, on fait couler une goutte de  $\text{Br}_2$  → éosine

- On réalise un mélange de quelques gouttes d'aniline dans un peu d'eau et on alcalinise légèrement. On y verse de l'eau bromée → précipité rouge brun. Si, dans le même mélange, on verse en lieu et place d'eau bromée de l'hypochlorite de sodium, on obtient un précipité mauve. Si, enfin, on prépare l'eau d'aniline avec de l'eau phéniquée et qu'on y ajoute un peu de NaOH, l'ajout d'hypochlorite produit un précipité bleu très sombre qui, s'il est chauffé, donne un liquide bleu encre.

- On réalise un mélange de quelques gouttes d'aniline dans un peu d'eau et on acidifie légèrement. On y verse de l'eau bromée → précipité blanc jaunâtre de tribromaniline.

- Dans de l'eau bromée, on verse du citrate de sodium solide et on fait dissoudre en agitant. On chauffe. Le liquide devient transparent, il se dégage du  $\text{CO}_2$  et il se forme du bromoforme à odeur caractéristique ainsi qu'une autre substance dite bromoxaforme.

- Dans de l'eau phéniquée concentrée, on laisse tomber peu à peu de l'eau de brome ou même du brome → précipité blanc floconneux de tribromophénol qui se dissout dans l'alcool. Si on fait tomber quelques gouttes de brome sur des cristaux de phénol, la réaction est extrêmement vive (prudence !).

- Dans une solution d'acide salicylique, on verse de l'eau de brome → formation d'un précipité jaune puis blanc de tribromure de phénol.

## **Iode**

- Dans une solution concentrée de KOH placée sur agitateur magnétique, on dissout peu à peu de des paillettes d'iode. Le liquide se colore en jaune et un précipité blanc d'iodate de potassium apparaît peu à peu. Le liquide coloré contient de l'iodure de K. Si on calcinait l'iodate insoluble, il se transformerait également en iodure.

- Mélanger deux solutions, l'une de P dans  $\text{CS}_2$  et l'autre de  $\text{I}_2$  dans  $\text{CS}_2$  → décoloration et formation d'iodure de P.

## **Acides bromhydrique et iodhydrique**

- On mélange HBr et  $\text{HNO}_3$  concentré →  $\text{Br}_2$  est mis en liberté. Parfois il faut légèrement chauffer ou attendre un peu (selon la concentration de HBr).

- Dans une solution de HBr, on verse de l'eau de chlore → mise en liberté de brome qui est soluble dans chloroforme ou  $\text{CS}_2$ .

- Dans une solution d'acide bromhydrique on verse peu à peu de l'acide nitrique concentré. De transparente, la solution devient de plus en plus rouge, s'échauffe puis laisse échapper du brome à couleur rouge et odeur caractéristiques. Ce mélange est une sorte d'eau régale car il dissout l'or.

- Dans une solution de HI, on verse un peu d'eau de brome → libération de l'iode qui peut être "reconnu" par sa coloration si on ajoute du chloroforme.

- Dans une solution de HI, on verse un peu de  $\text{HNO}_3$  concentré → libération de l'iode.

- Dans une solution de HI, on verse un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré → libération de l'iode.

- Une solution de HI + eau de chlore ou hypochlorite → libération de l'iode.

- Dans une solution de HI on verse un peu d'une solution fraîche d'acide sulfureux → le liquide se teint en jaune.

## **Bromures et iodures**

- Dans un bromure en solution, on verse de l'eau de chlore → mise en liberté du brome.

- Préparer quatre petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KBr et préparer quatre autres petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KI. D'autre part, préparer trois solutions gazeuses : une de chlore, une de  $H_2S$  et une de  $SO_2$  ainsi que de l'eau bromée. On verse chacune de ces quatre dernières solution respectivement dans un des berlines contenant la solution de KBr puis dans un de ceux contenant la solution de KI. Selon les cas, il y a chaque fois libération de brome ou d'iode. On peut identifier et même extraire facilement  $I_2$  avec du chloroforme qui donnera une solution mauve. Mais on peut également mettre une goutte d'empois d'amidon qui donnera une sorte de lait mauve. Ces réactions peuvent également être effectuées par barbotage des gaz  $Cl_2$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$  dans des solutions de KBr ou KI, mais à l'occasion d'un cours il est plus simple d'agir -du moins pour partie- à l'aide de solutions aqueuses.

- On prend un poids "x" de KI et on en fait une solution qu'on sépare ensuite en deux parties égales placées chacune dans un petit bécher. On prend ensuite un même poids "x" de chlorure mercurique et on en fait une solution du même volume que la solution primitive de KI puis on la divise en deux et on verse chacune de ces deux parties dans deux nouveaux petits béchers. On se retrouve donc avec quatre petits béchers, deux contenant une même quantité de solution de KI et deux autres une même quantité de solution de chlorure mercurique.

a) dans un des béchers contenant du chlorure mercurique, on verse lentement le contenu d'un des béchers contenant du KI  $\rightarrow$  iodure mercurique rouge

b) dans le bécher contenant de l'iodure de potassium, on verse peu à peu la solution de chlorure mercurique provenant du dernier bécher non encore utilisé  $\rightarrow$  un précipité rose/orange de  $K_2HgI_4$  qui se dissout immédiatement.

Ainsi donc, selon que l'un ou l'autre produit est en excès au début de la réaction, celle-ci se déroule par la suite de manière bien différente. A noter que si en chauffant on élimine tout le liquide où se trouve le précipité rouge et qu'on chauffe encore un peu, ce précipité rouge devient jaune. D'autre part, si dans le précipité on avait versé une solution d'hyposulfite de Na il aurait complètement disparu. Voilà un véritable "tour de magie" qui peut avoir une grande valeur pédagogique.

- Dans un peu de  $HNO_3$  on jette quelques cristaux de KI. Le liquide devient brun et il y a dégagement de  $NO_2$ . Il s'est formé, en outre, de l'eau, du nitrate de K et de  $I_2$ . L'iode peut être mis en évidence par un peu de chloroforme (on agite et il se forme une couche de liquide mauve).

- On prépare une solution aqueuse de chlorure ferrique qu'on rend très acide par addition de HCl. On y verse une solution d'iodure de potassium. Aussitôt le liquide prend une coloration brune. Par addition de chloroforme qu'on agite on identifie la formation d'iode.

- Dans une solution de KI, on verse  $HNO_3 \rightarrow$  formation de  $I_2$

- Dans un iodure alcalin (KI ou KBr), verser un peu d'eau oxygénée  $\rightarrow$  l'iode est déplacé et il y a un fort dégagement d'oxygène. On peut également utiliser quelques cristaux de KI avec quelques gouttes de liquide vaisselle et verser  $H_2O_2$  directement par-dessus. On obtient alors une abondante mousse colorée qui déborde rapidement du vase et met bien en évidence l'important dégagement gazeux.

- On mélange successivement les produits suivants : un peu d'une solution de KI + qq gouttes NaOH dilué + solution de  $HgCl_2$  (devient rouge) + un peu de  $NH_4OH$  dilué (le précipité d'iodure de Hg s'accroît)

- On prépare une solution de nitrite de sodium dans laquelle on verse deux gouttes de HCl. Un dégagement rougeâtre se produit mais on n'en tient pas compte. On verse ensuite une solution d'iodure de potassium. Aussitôt le liquide devient brun par formation d'iode (extraire avec chloroforme).

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse un peu d'acide acétique puis une solution de KI. On observe éventuellement une légère coloration jaune. On ajoute ensuite un peu de zinc en poudre. La coloration devient jaune foncée, voire brune. On ajoute enfin un peu de  $CS_2$  et on agite : une goutte mauve se forme  $\rightarrow$  la coloration jaune était due à la mise en liberté de l'iode.

## 10.6.2. REACTIONS AVEC DES SELS MINERAUX

### Sels de calcium, sodium, potassium et ammonium :

- Dans de l'eau de chaux, on fait couler peu à peu de l'eau oxygénée. Il se forme un précipité d'oxyde de

calcium qui se transforme aussitôt en hydroxyde que qq gouttes de HCl suffisent à faire disparaître.

- On prépare deux solutions, l'une d'oxalate d'ammonium et l'autre d'un sel de calcium soluble, tel le chlorure de calcium. Mélangées, il y a formation d'un précipité blanc qui disparaît avec addition de  $\text{HNO}_3$

- Préparer un mélange d'acide chromique + HCL. On en verse goutte à goutte dans une solution de nitrite de Na  $\rightarrow$  dégagement de  $\text{NO}_2$  + chlorure chromique vert. Bleu/mauve si forte concentration d'acide chromique au départ.

- Préparer trois verre à pied avec, dans chacun, la même solution d'hyposulfite de Na. Verser dans le premier une solution peu concentrée de HCl, dans le second du HCl moyennement concentré et dans le troisième du HCl à haute concentration. Instantanément ou après quelques secondes il se forme un précipité de soufre, d'autant plus important (laisser reposer) que HCl était plus concentré.

- Dans un erlenmeyer, on met une solution d'hyposulfite de Na puis on y verse  $\text{HNO}_3$  non dilué. En très peu de temps le liquide jaunit (dépôt de soufre) et le flacon se remplit de vapeurs rouges. Si  $\text{HNO}_3$  est versé sur l'hyposulfite solide, la réaction est presque instantanée et un fort volume de vapeurs rouges est dissipé dans l'atmosphère tandis qu'il reste dans le flacon des morceaux de soufre solide qu'après lavage à l'eau rapide on peut comprimer entre ses doigts.

- Mélanger deux solutions très refroidies de HCl et nitrite de Na  $\rightarrow$  acide nitreux. Si on réchauffe ce liquide  $\rightarrow$  vapeurs rouges. Mais si on ajoute solution de permanganate de K  $\rightarrow$  décoloration

- Dans une solution basique de ferricyanure de K, on verse un peu de  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$

- On prépare une solution de ferrocyanure de K privée d'air en la faisant bouillir puis en l'enfermant dans un flacon rempli à ras bord et fermant bien. Lorsqu'elle est complètement refroidie, on y mêle un peu de HCl puis on agite avec de l'éther. Il se forme un précipité blanc d'acide ferrocyanhydrique et le liquide devient vert. La forme du précipité varie selon les concentrations. Parfois ce précipité, fort dense et mélangé au liquide, peut paraître verdâtre. En diluant avec de l'eau on voit que ce précipité, blanc, se rassemble au-dessus du flacon.

- Verser HCl dilué sur chlorate de potassium. S'il ne se passe rien, ajouter HCl concentré jusqu'à dégagement d'un gaz. Attendre que l'éprouvette se remplisse de ce gaz et constater que c'est du chlore.

- On mélange 5cc d'aniline avec un mélange refroidi de 5cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 100 cc  $\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, on ajoute encore 100 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur et on verse dans une solution de chlorate de K. On observe plusieurs changements de couleur durant l'opération qu'il faut mener avec prudence et en agitant bien car il y a risque possible si trop de chlorate.

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse peu à peu un mélange de bleu d'indigo dans de l'acide sulfurique. Il y a décoloration.

### Sels de fer :

- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  verser  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow$  Changement de coloration. Du  $\text{FeCl}_2$  se forme mais le précipité obtenu par NaOH ne sera toujours pas verdâtre mais plutôt noir.

- Dans solution de  $\text{FeCl}_3$  on fait couler une solution d'hyposulfite de Na  $\rightarrow$  précipité rouge brique qui devient jaunâtre en chauffant.

- Dans le creux de la main, mettre une goutte de solution de chlorure ferrique. Dans l'autre paume, mettre une goutte de sulfocyanure (thiocyanate) de potassium. Joindre les mains en prière puis les écarter : stigmates sanguinolents ! Ce "tour de magie" a souvent été utilisé pour abuser des naïfs. On peut améliorer l'aspect sanguinolent des "plaies" en ajoutant de la glycérine aux solutions.

- Préparer une solution de sulfate ferreux assez concentrée et y verser  $\text{HNO}_3$  puis, lentement,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Il y a dégagement de NO et le sulfate devient ferrique. Vérifier par une solution de NaOH qui donne un précipité rouge alors qu'au départ elle donnait un précipité vert. Vérifier également par le sulfocyanure de K très dilué qui deviendra rouge sang.



- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  on ajoute un peu de glycérine et un peu de  $\text{NaOH}$  → coloration rouge brique. Si, ensuite, on y fait barboter  $\text{H}_2\text{S}$  → précipité vert. Si on avait ajouté un sulfure alcalin on aurait eu rapidement un précipité vert/noir.

- On prépare une solution très diluée de chlorure ferrique et on la sépare en deux parties égales dans deux éprouvettes. On fait chauffer la première jusqu'à ébullition. A mesure que la température augmente, le liquide se colore en jaune sale puis en rouge. On le refroidit jusqu'à température normale puis on y verse lentement une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme une coloration bleue qui change rapidement au vert. En revanche, le ferrocyanure versé de la même manière dans l'éprouvette qui n'a pas été chauffée ne donne qu'une coloration bleue intense.

- Ajouter ferrocyanure de K dans une solution de sulfate ferreux → belle couleur encre. Ajouter ammoniacale → couleur bleue disparaît. Ajoutons  $\text{HCl}$  : elle réapparaît.

- Dans une solution de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide oxalique → précipité d'oxalate de fer jaune.

- On mélange une solution de chlorure ferrique à une solution de ferrocyanure de potassium → bleu de prusse. On y ajoute une solution d'acide oxalique et une solution de gomme arabique → encre.

- Dans une solution fraîche de sulfate ferreux, on fait couler une solution de tannin. Rien ne se passe. On y fait barboter de l'air → coloration bleue. C'est pourquoi certaines encres anciennes noircissaient avec le temps : elles fixaient davantage le tannate de fer qui était à la base de leur fabrication.

- On fait couler une solution de tannin dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  → coloration bleue/noire.

- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$  on ajoute une solution d'hyposulfite de soude → précipité violet qui disparaît lentement à froid et rapidement à chaud.

- Mélanger une solution de chlorure ferrique avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  quatre fois plus concentrée que la précédente puis ajouter  $\text{KOH}$  → précipité jaune chamois de ferrite de Ca qui devient peu à peu blanc s'il n'est pas en contact avec  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , faire couler lentement une solution de fluorure de Ca → précipité rouille qui se dissout dans excès de fluorure et devient plus foncé en chauffant.

- Dans une solution faible de  $\text{FeCl}_3$  on ajoute un peu d'acide acétique → rouge. Si ensuite on ajoute  $\text{HCl}$ , cette coloration disparaît.

- Préparer une solution fortement diluée d'acétate de sodium. Verser dedans du chlorure de fer III → coloration rouge.

- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , ajouter une solution d'un acétate quelconque → coloration rouge d'acétate ferrique. Cet acétate ferrique est chauffé. A une  $t^\circ$  proche de l'ébullition, la couleur change, devient plus rouge car il se développe un sous-acétate et il se dégage de l'acide acétique. Une goutte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  précipite tout le fer qui devient sous-acétate ferrique jaune. Si dans la solution d'acétate ferrique on ajoute un peu de sulfate de cuivre au départ, à l'ébullition le fer précipite à l'état d'hydroxyde.

- On neutralise de l'acide acétique par  $\text{NaOH}$  puis on y verse une solution de  $\text{FeCl}_3$ . On obtient une coloration rouge due à l'acétate de fer. On chauffe. Le liquide s'éclaircit. Il se forme un acétate basique et le fer se sépare.

- Dans une solution d'acide acétique, on fait digérer longuement un morceau de sulfure de fer. Au fil des jours, le liquide devient de plus en plus rouge par formation d'acétate de fer. La réaction est favorisée par une douce chaleur. Si, après quelques jours, on fait bouillir le liquide, il change de couleur en passant d'un beau rouge rubis à un rouge brique foncé par formation d'un sous-acétate.

- Dans une solution faible de  $\text{FeCl}_3$  on ajoute de l'eau phéniquée jusqu'à belle coloration mauve. Puis on ajoute de l'acide lactique → jaune or.

- On prépare une solution faible de chlorure ferrique. On y verse de l'alcool éthylique dans lequel on a

laissé tomber trois ou quatre gouttes d'essence de girofle (eugénol). Il y a coloration passant du bleu au vert puis, après une minute ou deux, au jaune.

- On prépare deux solutions de chlorure ferrique ; l'une dans l'eau et l'autre dans l'alcool éthylique. D'autre part, on prépare une solution de phénol également dans l'alcool éthylique. Lorsque les deux solutions alcooliques sont mélangées, on obtient une coloration qui est nettement différente de celle obtenue lorsque la solution aqueuse de chlorure ferrique est mélangée à la solution alcoolique de phénol.

- On mélange une solution (aqueuse ou alcoolique) d'acide benzoïque avec une solution de  $\text{FeCl}_3$  → précipité rose, rouge ou jaunâtre selon les concentrations. On ajoute de l'éther, on agite vigoureusement puis on laisse reposer. Le précipité se dissout dans l'éther qui surnage et sa coloration perdure. Si on part d'une solution saturée d'acide benzoïque (peu soluble dans l'eau) et qu'on y ajoute du chlorure ferrique pas trop concentré puis  $\text{H}_2\text{O}_2$  → teinte violette. Si au contraire on ajoute une solution de chlorure ferrique plus concentrée puis de l'éther, le précipité laiteux se dissout.

- Dans une solution faible de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide pyrogallique. On obtient ainsi une coloration bleue. Si on verse la même quantité d'acide pyrogallique dans une solution plus concentrée de chlorure ferrique, la coloration bleue passe rapidement au rouge.

- On fait une solution de pyrocatechine. On la verse dans une solution étendue de chlorure ferrique → coloration verte qui passe au rouge par addition de NaOH.

- Dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , on verse peu à peu une solution d'acide salicylique → violet

- Au départ de sulfate de fer II on fait un précipité d'hydroxyde avec NaOH. Ce précipité, d'abord blanc verdâtre devient ensuite vert. On agite pour l'homogénéiser et on essaye d'éviter la présence d'air (noyer d'une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , fermer le flacon et laisser déposer.) Lorsque le précipité s'est déposé, on vide le liquide et on dissout dans une solution chaude d'acide citrique qui donnera une solution de citrate de fer d'un beau vert.

### Sels de cuivre :

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre blanc-bleu ciel en versant NaOH dans une solution de sulfate de cuivre. Bien laver ce précipité puis le dissoudre complètement dans de l'ammoniaque. Le liquide, d'un beau bleu, fut appelé jadis "eau céleste" ; mais c'est également de la liqueur de Schweitzer préparée de façon rapide. La plupart des traités de chimie disent qu'elle a la propriété de dissoudre le coton et la soie véritables. Ce n'est que partiellement vrai car il faut, pour cela, réunir certaines conditions spécifiques et, en particulier, ajouter un peu de chlorure de cuivre (Launer & Wilson, Preparing cuprammonium solvent..., in *Anal. Chem.*, 1950, 22 (3), pp. 455-458)

-  $\text{CuSO}_4$  dilué + ammoniaque jusqu'à disparition complète du précipité. La belle couleur bleue de cette "eau céleste" préparée sans précautions disparaît rapidement si on ajoute HCl.

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre par NaOH puis y verser une solution d'hyposulfite de Na → précipité se dissout. Chauffer → grains noirs de  $\text{CuO}$ .

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre par NaOH puis y verser de l'eau oxygénée pas trop concentrée. Il y a dégagement d'oxygène et apparition d'un oxyde de cuivre noir avec forte élévation de température. Souvent, le liquide déborde de l'éprouvette.

- A du bleu céleste obtenu par réaction de l'ammoniaque sur un sel de cuivre II, on ajoute un peu de glucose et on chauffe. Il y a décoloration.

- Le sulfate de cuivre en solution forme avec une solution de KOH un précipité qui se dissout dans un grand excès du réactif. Si, avant de verser KOH on mélange au sulfate de cuivre un peu de glycérol ou d'acide tartrique, le précipité ne se forme plus et on obtient directement une liqueur d'un beau bleu pareille au bleu céleste. Si on chauffe ce liquide bleu avec KOH ou du glycérol, il se forme un précipité d'une belle couleur rouge brique. La réaction est assez semblable à celle qui permet d'identifier le glucose à l'aide de la liqueur de Fehling.

- Dissoudre du  $\text{CuSO}_4$  dans  $\text{HCl}$  concentré. On obtient un liquide vert jaunâtre. On en place une couche de 1cm dans une bouteille de 500 ml qui se pose sur agitateur magnétique qu'on fait tourner. On verse peu à peu de l'eau. La couleur du liquide passe d'abord au vert émeraude avant de passer au bleu.

- On prépare trois éprouvettes contenant chacune une solution assez concentrée de  $\text{CuCl}_2$ . Dans la première on verse deux gouttes de  $\text{Hg}$  puis on agite fortement. Le liquide se trouble puis, peu à peu, le  $\text{Hg}$  disparaît et l'on voit un solide blanc de chlorure de  $\text{Hg}$  ainsi qu'une masse de cuivre noir. Dans la seconde on place un morceau de phosphore et l'on agite. Lentement, il se forme de l'acide phosphorique. Dans la troisième, on verse de la poudre d'aluminium. Une vive effervescence (parfois dangereuse) se produit et il se forme de l'oxychlorure d'aluminium tandis que du cuivre rouge surnage. On a là trois expériences semblables, avec des métaux, mais donnant des résultats très différents. C'est pourquoi j'ai préféré les rassembler ici plutôt que de les signaler séparément dans les réactions directes sur des métaux.

- Dans de l'eau de javel, on fait couler lentement une solution de sulfate de  $\text{Cu}$ . Il se forme un précipité jaune verdâtre de sulfate acide de  $\text{Na}$ , du  $\text{SO}_2$  se dégage et des grains de  $\text{Cu}$  apparaissent. Si on ajoute un peu de  $\text{HNO}_3$ , gaz rouge  $\text{NO}_2$  (réaction avec cuivre) et dissolution du précipité.

- Du chlorure de cuivre vert-bleu en solution est modifié en chlorure de cuivre incolore par le chlorure d'étain en sol chlorhydrique.

- Un mélange d'une solution de  $\text{CuSO}_4$  et d'acide sulfureux réagit sur une solution de  $\text{KI}$  en donnant un précipité brun. En chauffant, il y a perte d'iode et transformation du précipité en iodure cuivreux  $\text{Cu}_2\text{I}_2$

#### Sels de zinc :

- Dans une solution fraîche de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , déposer du zinc ou, mieux, de la poudre de zinc  $\rightarrow$  coloration jaune qui disparaît bientôt alors que se forme un dépôt de soufre colloïdal qui peut tendre lui aussi à disparaître ensuite. Il se forme de l'acide hydrosulfureux mais réaction très variable en fonction des quantités. (Déjà signalé, sous une forme un peu différente, au chapitre 7.4)

- Dans un pilon, on écrase 14gr de sulfate de  $\text{Zn}$  et 11 gr de  $\text{KBr}$ . Lentement, il y a liquéfaction et formation d'un bromure de  $\text{Zn}$ . Contrairement à toutes les réactions signalées dans ce chapitre, celle-ci n'a donc pas besoin d'un apport d'eau extérieur pour obtenir une liquéfaction de la substance.

#### Sels de plomb :

- On prépare une solution d'acétate de plomb de moyenne concentration. On la verse dans quatre béchers contenant, chacun, une solution de bichromate de potassium. La première est d'une concentration moyenne. La seconde est identique mais on y a ajouté un peu d'hydroxyde de calcium. La troisième a été davantage diluée et la quatrième a été portée à ébullition. On constate que les précipités ont des couleurs nettement différentes.



Les peintres de jadis utilisaient ces précipités pour préparer leurs colorants. L'un d'eux était appelé "le jaune royal".

- Mélanger bichromate de  $\text{K}$  en solution avec acétate de  $\text{Pb}$  en solution  $\rightarrow$  beau précipité jaune de

chromate de Pb peu soluble à froid et plus soluble à chaud.

- On prépare une solution de 15gr de perborate de sodium et, parallèlement, une solution de 19 gr d'acétate de plomb. Pour chacune, on tente d'utiliser le moins d'eau possible. On les filtre puis on les mélange. Un précipité jaunâtre de perborate de plomb se forme, parfois rapidement, parfois lentement.

- Préparer une solution concentrée d'acétate de plomb. Y faire tomber de l'acide formique goutte à goutte jusqu'à excès → Précipité blanc de formiate de plomb.

- Préparer une solution concentrée d'acétate de plomb. Y faire tomber goutte à goutte une solution de bichromate de K → précipité jaune citron.

- Préparer sulfure de plomb par  $H_2S$  + acétate de Pb. Y verser  $H_2O_2$  → sulfate blanc de plomb et  $O_2$ .

- Dans une solution de nitrate de plomb, on fait couler lentement de l'hypochlorite de soude. Il se forme d'abord un précipité blanc puis orange, terre de sienne et, enfin, avec le temps, brun.

- On verse une solution de HI dans une solution d'acétate de plomb → précipité jaune-orange d'iodure de plomb.

- Le tétrachlorure de plomb jaune  $PbCl_4$  peut être obtenu en dissolvant simplement  $PbO_2$  dans HCl froid.

#### **Sels d'étain :**

- Dans une solution acide de molybdate d'ammonium, ajouter un peu de chlorure stanneux → bleu.

#### **Sels de nickel :**

- Dans une solution de sulfate de nickel ou autre sel soluble de nickel, on verse, en excès, une solution de KOH ou NaOH. On obtient un précipité qu'on mélange à de l'ammoniaque à laquelle on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium. On obtient ainsi une belle couleur bleue. Le précipité d'hydroxyde de nickel ne se dissout bien, en effet, que dans un acide ou un sel ammoniacal dans l'ammoniaque.

#### **Sels d'aluminium :**

- On prend trois béchers. Dans le premier, on verse une solution saturée d'alun de potasse ordinaire. Puis on y verse lentement et en agitant, de l'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux d'alumine. On verse un tiers de ce précipité dans le second berlin et un autre tiers dans le troisième. Dans le second on ajoute, lentement,  $H_2SO_4$ . Le précipité disparaît. Dans le troisième, on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité disparaît également, mais plus lentement. Cette expérience montre que l'alumine se combine indifféremment avec les acides et les bases.

#### **Sels de cobalt :**

- Dans une solution rose de chlorure de Cobalt on verse HCl concentré → bleuit. A la longue, s'éclaircit. En chauffant, bleuit à nouveau. Si on part d'une solution concentrée (rouge) de chlorure de cobalt, on obtient une couleur verte.

- Dissoudre du chlorure de Co dans de l'acétone → bleu. A la longue s'éclaircit. Chauffage (bain marie) → redevient bleu foncé.

- On dissout un peu de chlorure de cobalt dans de l'eau. La solution devient rose. De même, on dissout un peu de ce même produit dans de l'alcool absolu. La solution devient bleue. On y ajoute encore, goutte à goutte de l'eau jusqu'à l'obtention d'une couleur mauve pâle entre le bleu et le rose. On chauffe et le liquide redevient bleu. On refroidit et il redevient mauve. On peut faire cela un grand nombre de fois car en fonction de la température, l'eau quitte ou se réunit au sel qui devient en conséquence bleu ou rose.

- Chlorure de Co + un peu de glycérine + NaOH → liquide bleu.
- Sel de cobalt + alcalis : précipité bleu, vert ou noir, selon les concentrations.
- Sel de cobalt + sulfures alcalins → précipité noir.
- Sel de cobalt + ferrocyanure de K → précipité vert-gris.
- Sel de cobalt + phosphates → précipité bleu foncé.
- Dans une solution d'un sel de cobalt à laquelle on a ajouté un peu de glycérine, on laisse tomber un peu d'hypobromite de sodium → précipité vert caca d'oie.
- On prépare une solution de sulfocyanure d'ammonium dans l'alcool éthylique. On y ajoute alors très peu d'un sel de Co. La coloration devient d'un beau bleu céleste suite à la formation de sulfocyanure de Co anhydre. Si on ajoute un peu d'eau, le liquide s'éclaircit complètement. On peut obtenir le même sulfocyanure en utilisant une solution aqueuse de sulfocyanure et une solution de chlorure de cobalt dans l'acétone. Voici une troisième manière de procéder : à une solution aqueuse de chlorure de Co on ajoute un peu d'aniline puis une solution de sulfocyanure d'ammonium. On obtient une couleur bleu céleste qui passe dans le solvant.
- Dans une solution rose-rouge de chlorure de Co on verse peu à peu du sulfocyanure d'ammonium en cristaux. La liqueur se teinte en bleu. On la sépare en deux parties. Dans la première on ajoute de l'eau. La liqueur redevient rose. Dans la seconde on ajoute un mélange préalablement réalisé d'éther et d'alcool amylique par parts égales. Ce mélange retire la couleur bleue à l'ensemble et surnage.
- Dans une solution de chlorure de cobalt, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque diluée. Il se forme un précipité bleu. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée. Le précipité bleu se dissout dans un liquide de couleur jaune.
- Dans une solution saturée de bicarbonate de soude on ajoute lentement une solution rose-rouge de chlorure de Co. Un précipité rosâtre apparaît. On ajoute  $H_2O_2$  et la couleur passe au vert transparent.
- Dans une solution rose de  $CoCl_2$  on verse peu à peu une solution fraîche de cyanure de potassium. Un précipité rouge-brun apparaît puis se dissout en vert-noir dans un excès de cyanure de K. On chauffe. Peu à peu la liqueur passe du noir au jaune olive par formation d'un complexe cobaltocyanurique.
- Dans une solution faible de chlorure de cobalt, on ajoute un peu d'acide tartrique ou citrique puis on verse de l'ammoniaque en excès. Un premier changement de couleur se produit. On verse ensuite une solution de ferricyanure de potassium. La couleur vire alors du jaune au rouge foncé, selon la concentration de départ. C'est une réaction très sensible permettant de détecter la présence de cobalt dans une solution saline.

#### **Sels de cadmium :**

- Dans une solution d'un sel de cadmium on ajoute une solution de sulfure de potassium ou d'un autre sulfure alcalin → précipité jaune citron. Ce dernier se dissout dans  $H_2SO_4$  chaud ou dans HCl en excès. Ce précipité devient rouge quand on le chauffe et redevient jaune en refroidissant. Si, au départ, on avait fait barboter  $H_2S$  dans la solution de sel de cadmium, on aurait obtenu directement la variété d'un rouge cramoisi qui, chauffée, serait devenue rouge brique.

#### **Sels d'argent :**

- Avec HCl, HBr et HI, préparer trois précipités en les faisant réagir avec  $AgNO_3$ . Ces trois précipités se dissolvent dans  $NH_4OH$  concentré.
- Mélanger une solution de KI avec une solution de nitrate d'argent → iodure d'argent jaune laiteux.
- Solution de bichromate de K + solution de  $AgNO_3$  → précipité rouge brique qui se dissout dans  $NH_4OH$ .

- Dans un erlenmeyer, on met de l'acide phosphorique dilué et quelques gouttes de phénolphtaléine. On y fait ensuite couler, en agitant, de l'ammoniaque diluée. Lorsque le liquide rosit, on rajoute très peu d'acide afin que le liquide redevienne transparent puis on en prend une petite quantité et on y ajoute une solution de  $\text{AgNO}_3$  → précipité jaune de phosphate triargentique.

### **Sels de mercure :**

- Préparer une solution de nitrate de Hg puis y ajouter solution de NaCl → calomel. Mélanger ensuite ce calomel dans une solution faible de KI → iodure mercureux vert (si KI en excès, Hg se précipite).

- Sel mercureux + KI → précipité vert d'iodure mercureux.

- Sel mercurique + KI → précipité rouge d'iodure mercurique, lequel est soluble dans l'éther.

- Chlorure de Hg (80 parts) + iodure de K (100 parts) mis tous deux en solution aqueuse puis mélangés → précipité rouge d'iodure mercurique.

- Dissoudre 10gr de chlorure mercurique dans 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . On verse cette solution dans une liqueur de KOH à l'alcool (60gr potasse à l'alcool/litre d'eau). Il se forme un précipité jaune qu'on lave jusqu'à ce que les eaux ne précipitent plus le nitrate d'argent. On obtient ainsi de l'oxyde jaune de mercure. Ce dernier se dissout à froid dans l'acide oxalique → oxalate mercurique.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse un peu de chlorure d'étain → précipité blanc jaunâtre puis noir de Hg.

- On prépare une solution aqueuse de chlorure de  $\text{Hg}^{++}$ . On sépare en deux parties. On fait réagir la première sur KOH en solution → précipité jaune  $\text{HgO}$  identique à l'oxyde rouge de mercure. Si on le sèche puis qu'on le chauffe, l'oxygène se libère et il reste le Hg. Dans la seconde partie de la solution de départ on fait barboter  $\text{H}_2\text{S}$  → d'abord du soufre rend le liquide laiteux puis il apparaît du soufre jaune et, enfin, du sulfure noir de Hg. Si on le chauffe, il devient rouge puis S se dégage et Hg reste.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Il se forme un précipité blanc de chloramidure de Hg (qui explose au contact de  $\text{Cl}_2$  !)

- Nitrate mercurique en solution nitrique se colore en blanc/jaune dans solution de phénol.

- On verse une solution de HI dans du chlorure de mercure II → précipité orange-rouge d'iodure.

### **Sels de manganèse, manganates et permanganates :**

- Dans une solution d'un sel de manganèse additionnée de glycérine, on ajoute un peu d'hypobromite de sodium → précipité brun.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu de NaOH → précipité blanc insoluble dans excès de soude. Ce précipité brunit à l'air. On peut accélérer cette oxydation par de l'eau de brome → le précipité de gélatineux qu'il était devient noir et poudreux. Idem avec de l'eau de chlore. Il s'est formé du dioxyde de manganèse noir.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu d'ammoniaque → précipité blanc comme du lait caillé.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse du sulfure d'ammonium → précipité saumon.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse une solution de ferrocyanure de K → précipité blanc.

### LE CAMELEON MINERAL

En raison de la facilité avec laquelle l'ion permanganate rose-mauve-violet (selon la concentration du sel dans sa solution) se transforme en ion manganate vert, le permanganate de potassium a été surnommé jadis "caméléon minéral."

- Dans une solution de permanganate de potassium assez faible, on verse deux ou trois gouttes de solution NaOH puis de l'alcool éthylique. Aussitôt la couleur verte de l'ion manganate apparaît.
- Si, dans une solution aqueuse de permanganate on ajoute KOH ou NaOH + un peu de papier filtre et qu'on agite vigoureusement, la solution devient peu à peu verte à froid. Sans papier filtre, il faut chauffer le mélange pour qu'il verdisse par formation de l'ion manganate.
- Une solution de permanganate à laquelle on a ajouté un peu de NaOH vire subitement au vert par addition d'alcool.
- A une solution de permanganate rendue alcaline par addition d'un peu de NaOH, on ajoute une solution d'hyposulfite de sodium. Aussitôt le liquide devient vert.
- Dans une solution alcaline de permanganate on ajoute une goutte de glycérine. Le liquide passe du mauve au vert puis au rouge. Si on y ajoute une solution de  $\text{CaCl}_2$  il y a un précipité blanc d'oxalate de calcium qui, compte tenu de la couleur du liquide, peut paraître rose avant dépôt.
- Une solution faible de permanganate est réduite (devient brune) par une solution d'hyposulfite de sodium.
- Dans une grande éprouvette, on fait une solution faiblement concentrée de  $\text{KMnO}_4$ . On y verse une pincée de perborate de sodium. Il y a dégagement d' $\text{O}_2$  et formation d'un précipité de  $\text{MnO}_2$ .
- Dans une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ajouter quelques gouttes d'acide formique pour former un formiate alcalin. Agiter un peu → Il y a dégagement de gaz. Faire ensuite couler goutte à goutte une solution faible de  $\text{KMnO}_4$  → il y a d'abord décoloration du permanganate puis, peu à peu, la solution jaunit puis brunit. Verser ensuite plus rapidement la solution de permanganate jusqu'à ce que le liquide devienne très brun et laisser reposer ou centrifuger → le manganèse s'est précipité.
- Une solution de permanganate se décolore par addition d'une solution de nitrite de sodium.
- Une solution de permanganate acidulée par un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se décolore immédiatement par l'acide sulfureux en solution comme par  $\text{SO}_2$  gazeux (expérience du vin changé en eau signalée précédemment).
- On mélange une solution de permanganate de K avec une solution d'anhydride arsénieux. Une décoloration lente se produit.
- Dans de l'acide formique, ajouter un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puis y laisser couler goutte à goutte du permanganate de potassium → après décoloration, la solution rosit à nouveau et le permanganate n'est plus modifié.
- Dans une solution de  $\text{KMnO}_4$  on verse un peu d'acide lactique → le mélange s'échauffe puis un peu de gaz s'échappe. Odeur d'acétal. La réaction s'intensifie si on chauffe légèrement.
- On prépare un mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + solution concentrée d'acide oxalique, plus ou moins moitié/moitié. On le fait couler goutte à goutte (d'une burette à robinet) dans une solution de permanganate de K acidifiée et placée dans un haut vase posé sur agitateur magnétique tournant sans arrêt. Il se forme peu à peu du sulfate de manganèse incolore, la solution passant du violet au brun puis au jaune puis au transparent. Le changement peut néanmoins être brutal, en fonction des concentrations.
- Une solution de permanganate un peu plus concentrée que d'habitude et acidulée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est versée dans un grand ballon placé sur un agitateur magnétique. Le ballon est relié d'une part à un entonnoir par

où on fait s'écouler lentement de l'eau phéniquée bien concentrée et d'autre part, par un tube de dégagement, à un flacon laveur où on a placé de l'eau de chaux. On voit que des bulles traversent le flacon laveur dont le liquide devient rapidement laiteux. Le gaz est formé de  $\text{CO}_2$  et dans le ballon le permanganate se décolore peu à peu tandis qu'il se forme de l'acide formique et de l'acide oxalique (reconnaissable au précipité qu'il forme avec une solution de  $\text{CaCl}_2$ ).

### Sels de chrome et chromates :

- Préparer une solution de bichromate de K de couleur orange clair (pas trop concentrée) et la verser dans une éprouvette. Y verser ensuite 1cm d'éther qui surnagera. Verser ensuite  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluée. Le liquide devient noir et de l'oxygène se dégage. L'éther se colore peu à peu en bleu (réaction caractéristique à l'acide perchromique) mais cette couleur reste fugace. Si, au lieu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on ajoute NaOH, on obtient une couleur rouge fugace ou permanente, selon les concentrations.

- Dans un erlenmeyer, on verse 25gr de zinc, 75cc de HCl concentré, 50cc d'eau et 4,25 gr de bichromate de K. La réaction est vive et continue tant qu'il y a du zinc. De vert, le liquide devient peu à peu bleu. On en prélève une partie et on y ajoute une solution à 10% d'acétate de sodium. Il se forme un précipité rouge d'acétate de chrome II ou, du moins, il y a changement de couleur. Si on rajoutait du HCl concentré, on obtiendrait du chlorure de chrome verdissant à l'air...

#### SUBSTANCES CANCERIGENES

Les sels de chrome sont désormais réputés fortement cancérigènes et, pour cette raison, leur circulation (comme celle d'autres substances présentant les mêmes dangers) est désormais davantage restreinte. Le moment paraît bien choisi pour rappeler une fois de plus que la chimie n'est pas une science sans dangers et qu'il convient de la pratiquer en respectant toute une série de règles de sécurité. Il faut être tout aussi prudent pour transvaser certaines poudres fines que lorsqu'on travaille avec des gaz qu'il faut à tout prix éviter de respirer.

- Dans une solution peu concentrée de bichromate de potassium, on verse une solution fraîche d'acide sulfureux. La couleur vire immédiatement au vert ou bleu, selon la concentration. Il y a formation de sulfate de chrome.

- Dans une solution de bichromate de potassium pas trop concentrée, on verse une solution de NaOH ou KOH. La coloration orange passe immédiatement au même jaune que celui de l'acide picrique. Si on travaille avec une solution très concentrée de bichromate, la coloration obtenue est d'un beau vert émeraude. Si, à l'inverse, on remplace la solution alcaline par une solution acide (par ex. HCl concentré) il y a rougissement de la solution.

- Dans une solution de  $\text{BaCl}_2$  acidulée par acide acétique, on verse lentement une solution de bichromate → un précipité jaune citron se forme progressivement. Si la solution n'avait pas été acidulée au départ, le précipité, jaune et soluble dans  $\text{HNO}_3$ , aurait été immédiat.

- A une solution d'acétate de plomb on ajoute petit à petit une solution de bichromate de K. On obtient ainsi un précipité de "jaune de chrome" qui tombe au fond de l'éprouvette. Il est soluble dans  $\text{HNO}_3$  et insoluble dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- Une solution de bichromate alcalin avec le sulfure d'ammonium donne une liqueur vert-gris causée par un précipité insoluble dans excès.

- Une solution de bichromate alcalin avec une solution de nitrate d'argent donne un précipité brun rouge soluble dans  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- Dans une solution de carbonate de K, verser lentement une solution de bichromate de K → liqueur jaune or de chromate de K.



- Dans un mélange d'une solution de bichromate de K et de  $H_2SO_4$ , on fait tomber quelques gouttes d'aniline → gouttelettes huileuse et précipité noir-bleu-vert.

- Dans un ballon piriforme de 500ml, on place quantités égales en poids d'acide tartrique et de bichromate de sodium en ayant soin de rester très en-deçà du tiers de la hauteur du vase. L'ensemble est ensuite noyé d'eau de telle sorte que le niveau de l'eau atteigne à peine un peu plus que le niveau occupé au départ par les deux sels. On agite un peu pour faciliter la dilution. Peu à peu, du gaz commence à se dégager puis la réaction augmente rapidement en intensité. La température grimpe très vite. Le gaz qui se dégage passant dans de l'eau de chaux, on constate un fort précipité. Puis la réaction se calme et il reste un liquide vert sombre contenant de l'acide formique dont l'odeur est parfaitement reconnaissable.

- Dans un mélange d'eau oxygénée et de NaOH, le bichromate de potassium en solution donne une liqueur rouge d'où se dégage bientôt de l'oxygène. Sans adjonction de NaOH on obtient une solution mauve si l'on a ajouté au préalable de l'éther.

- On dissout, à froid d'abord puis à chaud ensuite, 15 gr de bichromate de potassium dans 100 ml d'eau. Le sel étant complètement dissout, on laisse refroidir puis on ajoute 25 gr d'acide sulfurique concentré en refroidissant sans arrêt. Enfin, après nouveau refroidissement, on ajoute 12 gr d'alcool éthylique absolu tout en refroidissant sans cesse. La couleur se modifie sans cesse, passant du vert émeraude au bleu outremer. En laissant cristalliser on obtient de l'alun de chrome.

### **Sels d'antimoine :**

- Préparer une solution d'émétique, laquelle contient du tartrate d'antimoine. Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique y engendrent des précipités de sous sels d'antimoine qui se dissolvent dans un excès d'acide. Les bases peuvent agir de même mais tout dépend des concentrations en place. L'acide tannique précipite également.  $H_2S$  transforme la solution d'émétique en un beau liquide jaune or à rouge, selon concentration. Si dans ce liquide on ajoute quelques gouttes d'un acide minéral, il y a formation d'un précipité rouge de sulfure.

- Si, dans une solution alcoolique d'émétique on ajoute un peu de teinture d'iode, on observe un changement de couleur vers le jaune et si on laisse ensuite évaporer on a des cristaux d'iodure d'antimoine.

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine on verse lentement de l'eau en mélangeant. Il se forme peu à peu un précipité blanc d'oxychlorure soluble dans l'acide tartrique ou HCl si on en verse à nouveau par-dessus.

- Dans de l'ammoniaque, on verse peu à peu une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. Il se forme un précipité blanc soluble dans HCl.

### **Arséniates et arséniures :**

- Solution d'un arséniate alcalin + solution  $AgNO_3$  → précipité rouge brique soluble dans  $HNO_3$  ou ammoniaque.

- Solution d'un arséniate alcalin + solution de molybdate d'ammonium → précipité jaunâtre.

- On incorpore de l'anhydride arsénieux dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le liquide devient jaune. Sa composition semble variable ou mal définie. On peut considérer qu'il s'agit de chlorure d'arsenic qui se décomposera si mélangé à de l'eau.

### **Autres types de sels minéraux :**

- Préparer une solution de ferrocyanure de potassium et la faire bouillir pour en chasser l'air. La placer ensuite dans un flacon bien bouché et laisser refroidir. Si le liquide ne monte pas jusqu'au bord du flacon, remplir ce dernier de  $CO_2$  gazeux. Dans un grand erlenmeyer, verser une quantité de HCl qui correspond à un excès par rapport à la solution de ferrocyanure. Vider par au-dessus de l'éther puis la solution de

ferrocyanure. Il se forme un gros précipité blanc bleuâtre d'acide ferrocyanhydrique.

- On prépare une solution de molybdate d'ammonium à 10% et on y ajoute un même volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Ce liquide va peu à peu devenir bleuâtre, mais on peut l'employer avant cela. En le versant dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on obtient une coloration jaune. Si on ajoute  $\text{HNO}_3$  en petite quantité et qu'on chauffe un peu, la réaction s'emballe généralement.

### 10.6.3. REACTIONS AVEC L'ACIDE NITRIQUE FUMANT

L'acide nitrique fumant a des propriétés bien particulières et mérite, pour la cause, un chapitre qui lui soit spécialement consacré.

Cet acide peut s'obtenir auprès de fournisseurs spécialisés ; mais comme sa conservation n'est pas sans poser divers problèmes et qu'on n'en utilise généralement que quelques gouttes par expérience, il est généralement plus commode, pour un laboratoire amateur ou scolaire, d'en préparer à mesure des nécessités selon le processus signalé précédemment.

- Laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant dans un flacon contenant  $\text{H}_2\text{S}$  → très brève inflammation peu spectaculaire après quoi S se dépose sur les parois du flacon en même temps qu'il y a formation de  $\text{NO}_2$ .

- Même chose mais dans un flacon de  $\text{SO}_2$  → cristaux de sulfate de nitrosyle (refroidir préalablement le flacon avec 1 glaçon).

- Laisser tomber une goutte de  $\text{HNO}_3$  fumant sur très peu d'acétone : explosion !

- Laisser tomber deux ou trois gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant sur une faible quantité de formol : explosion très dangereuse avec dégagement de  $\text{NO}_2$ . Le mieux est de travailler avec une petite coupelle dont seul le fond est recouvert de formol. Dans certains cas, en lieu et place d'une explosion, le liquide peut donner l'impression d'entrer en ébullition.

- Laisser tomber une goutte de  $\text{HNO}_3$  fumant sur une huile essentielle contenue dans une petite coupelle → inflammation.

- Laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant sur de la poudre de charbon de bois légèrement chauffée → incandescence et projection de particules de charbon incandescentes.

- Laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant dans un peu de méthanol → très fort échauffement et parfois inflammation (ne pas employer une trop grande quantité d'alcool en conséquence)

- Laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant dans une coupelle dont le fond a été couvert de térébenthine sur une épaisseur de 2 mm → inflammation et fumée noire de particules fines de carbone.

- Laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant sur acide salicylique → résine rouge qu'on fait ensuite laver puis bouillir dans l'eau et reposer → cristaux d'acide nitrosalicylique.

- Sur un peu d'aniline pure disposée dans une petite coupelle, laisser tomber quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  fumant. Réaction vive pouvant être explosive. Coloration bleue ou verte qui devient rapidement rouge par la chaleur dégagée. Si on ajoute un peu d'eau et qu'on laisse reposer, on trouvera une coloration jaune et un liquide bleu au fond. On a obtenu de l'acide carbazotique.

- Laisser tomber goutte à goutte du benzène dans  $\text{HNO}_3$  fumant fortement refroidi par de l'eau mélangée de glace en évitant absolument que la température dépasse  $4^\circ$ . Ensuite, verser dans  $\text{H}_2\text{O}$  contenu dans une ampoule à robinet. Mélanger en tenant l'ampoule à l'envers, robinet ouvert tourné vers le haut puis laisser décanter → au fond de l'ampoule tombe du mononitrobenzène = essence de mirbane utilisée en parfumerie.

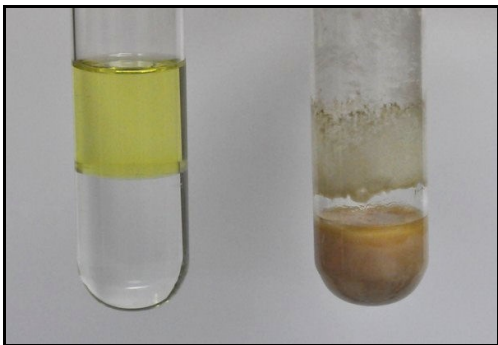
- Laisser tomber un peu d'acide nitrique fumant sur des cristaux d'acide tartrique → acide nitrotartrique. On les dissout dans l'eau et on chauffe à  $40^\circ$  →  $\text{CO}_2$  se dégage + acide oxalique.

## 10.7. REACTIONS SIMPLES AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

### Naphtaline :

- Dans une solution alcoolique de naphtaline, verser peu à peu de l'acide picrique --> précipité cristallin d'un beau jaune qui remonte à la surface.
- Sur de la naphtaline, on verse  $\text{HNO}_3$  concentré en agitant --> liquide jaune
- Dans une éprouvette large, dissoudre +/-  $1/2 \text{ cm}^3$  de naphtaline dans une hauteur de 1 à 2 cm de chloroforme. Rien ne se passe. Y verser un peu de chlorure d'aluminium solide et sec. Ce dernier, sans se dissoudre d'abord, devient vert puis c'est tout le chloroforme qui, peu à peu, devient bleu-encre. Il s'est formé un dérivé de trinaphtylméthane.

### Phénol :

- Nitrite de K à 6% dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + phénol --> couleur brun, vert, bleu...
  - Dans une grande éprouvette, on verse une part d'ammoniaque fort concentrée puis quatre fois la même quantité d'eau. Ensuite, on verse une part d'eau de javel et, enfin, une part d'eau phéniquée. Le liquide verdit puis bleuit, surtout si on l'agite. On laisse ensuite reposer et il devient brun transparent tout en dégazant si on l'agite.
  - Dans une large éprouvette, on verse une solution assez concentrée de phénol dans le chloroforme. Par-dessus, on verse une solution concentrée de KOH. Il se forme deux couches non miscibles, celle du dessus devenant jaune citron en quelques heures. A l'inverse, si on met la potasse dans l'éprouvette sous forme de pastilles, celles-ci deviennent roses puis l'ensemble du liquide prend cette couleur tout en tirant de plus en plus vers le brun. Ce précipité peut se solidifier puis ensuite se liquéfier à nouveau. Si on divise en deux parties cette substance et qu'on fait réagir sur chacune d'elles soit de l'eau, soit de l'acide sulfurique concentré, dans le premier cas on obtient un liquide transparent et, dans l'autre, un colorant liquide brun rouge.
- 
- Dans un petit erlenmeyer, on met un peu de chlorate de potassium puis on verse du HCl concentré. Lorsque les vapeurs jaunâtres ont cessé, on jette dans le flacon un peu de phénol. Nouvelle réaction avec dégagement de vapeurs rouges. Après repos, on observe la présence d'un corps jaune-rougeâtre : le quinon perchloré  $\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_4$  d'apparence grasse si on l'écrase entre les doigts.

### Camphre :

- Dans une ampoule à robinet on place du camphre et de l'acide nitrique concentré. En quelques minutes, le camphre est attaqué et une huile jaune surnage. On décante et on conserve l'huile. Si on y ajoute de l'eau, l'huile se décompose et le camphre réapparaît.

### Térébenthine :

- Dans un peu de térébenthine placée dans une coupelle, on fait couler goutte à goutte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Il se forme d'abord un liquide huileux brun-rouge qui s'homogénéise peu à peu. On obtient ainsi du térébène.
- On mélange parts égales de térébenthine et d'acide chlorhydrique concentré. Les deux produits ne se mélangent pas mais il se forme rapidement, en bas, un liquide rose puis rouge brun. Il ne variera pas en quinze jours.

- Dans 8 parties d'essence de térébenthine, on fait couler un mélange froid de 2 parties de  $\text{HNO}_3$  + 2 parties d'alcool éthylique, le tout étant placé dans un cristalliseur à fond bien plat et d'un diamètre suffisant pour que la couche de liquide soit assez mince. Ce liquide va brunir pendant les jours qui suivent, l'odeur de térébenthine disparaissant peu à peu. Des cristaux de terpine pourraient apparaître vers le troisième jour...

### **Tannin ou Acide tannique :**

- On ajoute une solution de tannin à une solution de KOH → teinte jaune qui devient de plus en plus rouge à mesure qu'elle absorbe de l'oxygène.

- Verser goutte à goutte une solution alcoolique de potasse dans une solution alcoolique de tannin/acide tannique → précipité de tannate de potassium d'un aspect curieux qui se dissout aisément ensuite dans l'eau.

- On prépare une solution de tannin et on y verse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Le liquide devient brun. Si on verse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sur le tannin en poudre, il se forme un solide brun qui, en étant chauffé, devient noir. Si on dissout progressivement à froid du tannin/acide tannique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré → teinte jaune-brun. On fait chauffer → se colore en rouge et il se dégage du  $\text{SO}_2$ .

### **Acide picrique :**

- Dans solution d'acide picrique, on verse un sulfure alcalin avec excès d'alcali → acide picraminique rouge (il faut parfois chauffer un peu). Réaction sensible car détecte 1/5600 d'acide picrique.

- Dans une solution d'acide picrique, on verse une solution de cyanure de sodium. De jaune, le liquide devient jaune plus foncé. Si on chauffe, il devient rouge. Si on dilue très peu d'acide picrique dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  et qu'on ajoute une solution de cyanure de Na → teinte rouge qui fonce peu à peu surtout en chauffant. Réaction sensible car détecte 1/4000 d'acide picrique.

- Eau céleste + acide picrique → précipité jaune vert.

### **Acide pyrogallique :**

Préparer la solution d'acide pyrogallique juste au moment de l'expérience car elle ne se conserve pas. On fait réagir :

- sur une solution de sulfate ferreux → coloration bleu indigo sans précipité.

- sur un lait de chaux → coloration pourpre sans précipité.

- sur de l'eau de baryte → coloration brune puis noire sans précipité.

- sur une solution de chlorure de fer III → coloration passant du bleu au rouge brun sans précipité et selon concentration de sel ferrique.

- Dans une solution d'acide pyrogallique on fait couler une solution d'iode dans le chloroforme. On agite fortement à l'air. Le chloroforme s'évapore et l'iode se combine pour donner une coloration rouge.

- Dans une éprouvette étroite, on met  $2\text{cm}^3$  environs d'une solution concentrée d'acide pyrogallique puis on verse 2cc d'une solution de KOH et on bouche immédiatement du doigt avant d'agiter. Il se produit une couleur rouge. On ouvre sur la cuve à eau et l'eau monte car l'oxygène de l'air s'est dissout dans le liquide.

### **Indigo et carmin d'Indigo :**

- On prépare une solution pas trop foncée de carmin d'indigo. On y fait couler lentement de l'ammoniaque. De bleue elle devient verte.

- On prépare une "solution" d'indigo. On y verse une solution acide de chlorate de potassium. L'indigo se décolore.

### **Aniline :**

- Dans un peu d'aniline, verser du mélange sulfochromique --> précipité très solide rouge, puis violet et bleu.
- Dans 2 cm<sup>3</sup> d'aniline, verser lentement HNO<sub>3</sub> tout en agitant --> résine jaunâtre un peu semblable à du "soufre gluant"
- Sur un peu d'aniline dans une éprouvette, faire couler une solution de chlorure d'étain chlorhydrique --> précipité blanc ressemblant à une couche de PVC. On peut le dissoudre dans HCl.
- Dans une large éprouvette on fait couler deux bons centimètres d'anhydride acétique. Par-dessus, on verse un demi centimètre d'aniline et on mélange un peu. Il se produit un échauffement très important et tout le liquide prend une coloration brun-rouge. Lorsque le liquide s'est refroidi, on perçoit encore l'odeur de l'anhydride. On verse une nouvelle quantité d'aniline. Le même résultat est obtenu. On reversera autant de fois d'aniline qu'il faudra pour que, après l'échauffement considérable de la matière celle-ci, en se refroidissant, se concrétise complètement en une masse cristallisée rougeâtre d'acétaniline employée dans la fabrication de nombreux médicaments. Elle est soluble dans l'eau.
- Dans +/- 3 cm<sup>3</sup> d'aniline, faire tomber une solution concentrée de bichromate de K. Agiter fortement et longtemps. Des boules noires, non miscibles, se forment --> il s'agit d'une substance colorante appelée noir d'aniline. L'expérience peut également se réaliser avec un peu d'aniline mélangée à quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il se forme un précipité blanc qui disparaît ensuite lorsqu'on verse un bichromate dilué. Au lieu de boules noires on obtient dans ce cas une sorte d'encre très noire.
- Dans un peu d'hypochlorite de sodium (eau de javel) on fait tomber quelques gouttes d'aniline --> précipité rouge brique qui devient rapidement des gouttelettes huileuses bleu-noir. Si on procède à l'inverse, en versant eau de javel dans l'aniline, la coloration devient de suite bleue. Voici une variante de cette expérience : dans une grande éprouvette, on prépare deux ou trois centimètre d'eau d'aniline qu'on alcalinise fortement par NaOH. On y verse de l'hypochlorite de Na --> coloration rouge brique. On verse ensuite de l'éthanol --> coloration mauve-bleue
- Sur quelques gouttes d'aniline déposées dans un tube à essais, on verse de l'eau bromée. Il y a d'abord une sorte de précipité laiteux qui très vite s'éclaircit. Il s'est formé de la tribromaniline
- Sur quelques gouttes d'aniline on verse 1cc de H<sub>2</sub>O et 1 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis ensuite, lentement, une solution d'un chlorate. Si une coloration bleue n'apparaît pas de suite, ajouter un peu de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **Albumine (blanc d'oeuf) :**

- Dans du blanc d'oeuf, on incorpore 1 vol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 vol acide acétique --> rouge.
- Blanc d'oeuf + 1 cm<sup>3</sup> KOH à 10% + goutte à goutte une solution de CuSO<sub>4</sub> à 1% --> rouge.
- Blanc d'oeuf + solution nitrique de nitrate mercurique -> précipité blanc qui devient rouge à chaud.
- Blanc d'oeuf + HNO<sub>3</sub> chauffé --> Coloration jaune. Si on ajoute ensuite NH<sub>4</sub>OH -> orange.

### **Avec autres substances organiques :**

- On prépare une solution d'urée. On y verse lentement HNO<sub>3</sub> concentré. Parfois il faut agiter un moment pour que se forme le précipité blanc de nitrate d'urée. Selon la concentration, on peut parfois observer un dégagement de CO<sub>2</sub>.
- On verse de l'acide hypochloreux fraîchement préparé sur de l'acide oxalique. Il se dégage du chlore et du CO<sub>2</sub> qui peut être reconnu par barbotage dans eau de baryte.
- Dans un flacon qu'on fermera à l'aide d'un bouchon dont le vissage ne sera que très partiel, on met un tiers d'acétone, un tiers de sulfure de carbone et un tiers d'ammoniaque concentrée. Rapidement il se

forme deux couches, l'une laiteuse et l'autre rosée. Puis le rose devient de plus en plus orange-rouge tandis qu'une troisième couche se forme de la même couleur. Après 24h des gouttelettes huileuses se forment et des cristaux jaunes d'un hydrogénosulfure complexe apparaissent.

## 10.8. QUELQUES EXPERIENCES PARTICULIERES

- On mesure très précisément une certaine quantité d'alcool absolu et la même d'eau. Les deux liquides sont ensuite versés dans un flacon jaugé dont la jauge est égale à la somme arithmétique des deux volumes mesurés. On constate que ce mélange n'atteint pas le trait de jauge et on doit donc en conclure que dans ce cas il y a eu contraction du volume du liquide. Se méfier par conséquent de certaines idées toutes faites...

- On prépare une solution saturée de NaCl dans l'eau et on en remplit deux éprouvettes aux 2/3. Dans la première, on verse de l'alcool et dans la seconde du HCl concentré. Dans l'une et l'autre le NaCl se précipite de sa solution. On secoue chacune des éprouvettes pour bien mélanger. Dans l'éprouvette à HCl les cristaux sont assez gros et tombent rapidement. Dans l'autre ils sont très fins et tombent lentement.

Voici comment réaliser un enchaînement de modifications importantes de l'apparence d'un liquide. Une telle expérience peut parfaitement servir d'introduction à un cours de chimie.

Préparer une solution de carbonate de Na et en verser 3 à 4 cm dans une éprouvette longue et large ou un long tube qui aura été fermé d'un côté par un bouchon. On y versera successivement, jusqu'à formation de précipités bien visibles ou de disparition de ceux-ci :

- Nitrate d'argent → couleur marron
- Hydroxyde de sodium → noir
- Chlorure de sodium → Blanc (chlorure d'argent qui deviendrait mauve si à la lumière)
- Ammoniaque → la solution deviendra limpide
- Bromure de sodium – nouveau précipité blanc jaune
- Thiosulfate de Na → la solution redeviendra limpide
- Iodure de sodium → nouveau précipité jaune
- Sulfure de sodium → précipité noir

- Voici une expérience qui peut expliquer un principe de coloration des tissus. Il s'agit de colorer du coton ou de la laine en formant des précipités dans les fibres mêmes de ces tissus. On pourra montrer également que cela ne fonctionne pas avec des fibres synthétiques.

Prendre trois béchers. Dans le premier on met de l'acide acétique dilué. Dans le second une solution de sulfate ou chlorure ferreux. Dans le troisième une solution de ferrocyanure de potassium. On trempe un carré d'étoffe blanche dans le premier puis le second et enfin le troisième. Le carré d'étoffe ressort du troisième avec une belle couleur bleue (bleu de prusse). Laisser sécher.

Prendre deux béchers. Dans le premier on place une solution d'acétate de plomb fortement acidulée. Dans le second une solution de bichromate de potassium. On trempe un carré de tissu blanc dans le premier puis le second. Il ressort du second coloré en jaune éclatant. Laisser sécher.

- Voici comment réaliser du papier parchemin : tremper 5 à dix secondes un carré de papier filtre dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur puis le placer dans un petit bécher contenant de l'eau ammoniacale. L'en retirer et faire sécher → papier parchemin. Si, au sortir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on avait trempé le papier dans l'eau pure, il y aurait eu carbonisation et destruction du papier.

## 10.9. REACTIONS SPECTACULAIRES

D'un point de vue psychologique et pédagogique, il est clair qu'une réaction chimique spectaculaire est plus susceptible qu'une autre de capter l'attention et d'encourager sa mémorisation ainsi qu'une forme d'engouement pour la chimie. Voici une série d'expériences du genre qui sont aisées à réaliser.

- Une expérience souvent signalée comme spectaculaire est celle dite du "volcan de Lémery." C'est pourquoi je l'ai classée ici bien qu'à dire vrai elle soit souvent bien peu spectaculaire. Voici comment obtenir les meilleurs résultats. On prend deux parts de poids identique de soufre et de poudre de fer. Le fer doit être d'abord lavé à l'éther puis par HCl pour en ôter toute trace de graisse et de rouille. Sitôt bien débarrassé de toute trace de HCl, on mélange le fer avec le soufre et une petite quantité d'eau afin de

former une pâte épaisse qu'on tassera en forme de cône. L'expérience peut se faire à froid mais fonctionne encore mieux si l'eau a été portée à une température de 50 à 70°. Il faut attendre une dizaine de minutes ou même bien davantage. Un moment donné, en quelques secondes, le cône s'échauffe et la vapeur est censée s'en dégager d'un coup, faisant songer à une éruption volcanique, laissant derrière elle une masse noirâtre conique de sulfure de fer. En fait, le dégagement de vapeur d'eau n'est pas toujours facile à voir car il peut être assez progressif. L'expérience mérite d'être faite, mais comme il est particulièrement difficile de savoir à quel moment la transformation se fera, elle ne convient absolument pas pour une démonstration pédagogique.

- Dans un petit erlenmeyer de 100 ml rodé (ou une simple bouteille de pharmacien fermant bien), on fait dissoudre, à chaud, autant d'acétate de sodium que possible. Il ne faut pas s'étonner : une quantité importante d'acétate est nécessaire. Quand le mélange est bien saturé, on bouche et on laisse refroidir. Quand le flacon est bien froid, on y laisse tomber un fragment d'acétate de sodium ou on touche le liquide avec une baguette de cuivre. La totalité du liquide se solidifie alors, la réaction se propageant de proche en proche à vitesse constante et avec production d'une forte chaleur. On pourra reproduire à nouveau cette expérience en faisant réchauffer le flacon et en ajoutant au besoin un peu d'eau puis de l'acétate.

- On verse 25gr d'acide sulfurique concentré dans 50 gr d'alcool éthylique absolu. Verser lentement en refroidissant sous l'eau courante. On place ce mélange dans un ballon de 500 cc puis on y verse 50 gr d'acide butyrique et on mélange un peu. On voit apparaître de nombreuses petites bulles ou, parfois, le mélange se met à bouillir d'un coup. Deux couches de réfringence différentes se séparent. Il s'est formé du butyrate (butanoate) d'éthyle qui sent l'ananas et qui, pour la cause, est utilisé dans l'industrie alimentaire et certains cosmétiques. L'addition d'acide sulfurique n'est pas nécessaire ; le mélange d'acide butyrique et d'alcool suffit. Mais dans ce cas, il faut chauffer. L'ester est peu soluble dans l'eau.

- Dans un ballon, on introduit 1 part d'alcool méthylique qui a été mélangée au préalable (en refroidissant) avec 1 part  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dans ce mélange, on vide ensuite 3 parts d'acide butyrique, on mélange rapidement et on attend. Parfois on observe un bouillonnement et en d'autres occasions le liquide se trouble lentement. Deux couches apparaissent. Au-dessus on a du butyrate (butanoate) de méthyle à l'odeur de pomme utilisée comme arôme tant dans l'industrie cosmétique qu'alimentaire.

- Par broyage dans un mortier de porcelaine ou d'acier, on prépare un mélange intime de 30gr  $\text{MnO}_2$  + 9gr amidon. Un second mélange de 30gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec 15gr d'alcool éthylique est préparé en versant lentement l'acide dans l'alcool et en refroidissant constamment (sous eau courante ou bain eau/glace). On mélange le tout dans un ballon ou, mieux, une poire à décanter dont on ne fixe pas le bouchon. Le formiate d'éthyle, à odeur de rhum, se forme à froid. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire comme arôme, mais également comme solvant de l'acétate de cellulose.

- Dans un bécher de 100 cc, on place 1,5 cm de  $\text{CS}_2$ . On y vide d'un coup sec une même quantité d'une solution concentrée de KOH dans l'alcool propylique → La totalité se prend en une masse jaune-rosâtre plastique ressemblant à de la maquée et qui se lave aisément dans l'eau ensuite.

- On fait dissoudre de la potasse caustique dans de l'alcool éthylique. On mélange ensuite cette solution à du chloroforme en excès. La solution s'échauffe peu à peu puis se met à bouillir tandis que du formiate de potassium blanc se dépose et que du chlorure de potassium se dilue dans le liquide.

- Dans une nacelle rectangulaire en porcelaine, verser de la térébenthine. Verser ensuite quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  ordinaire. Le liquide jaunit. S'en tenir éloigné. Au bout de quelques minutes, parfois dix ou davantage, la réaction attendue se produit d'un seul coup avec bruit de fusée d'artifice. La substance orange qui reste dans la nacelle peut se nettoyer aisément à l'alcool. Réaction dangereuse car imprévisible. Avec  $\text{HNO}_3$  fumant la réaction est instantanée (voir précédemment).

- Verser de l'aniline dans un petit creuset en porcelaine et ajouter quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  ordinaire. Fumées blanches. Si  $\text{HNO}_3$  est concentré, la réaction est très vive et il peut y avoir explosion (voir plus haut ce qui est dit de  $\text{HNO}_3$  fumant).

- Dans un bécher, on verse du sucre en poudre puis, par-dessus, du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. On agite rapidement avec une baguette en verre jusqu'à former une pâte noire et on abandonne sur un support résistant à la chaleur. Au bout de très peu de temps, la matière se met soudain à gonfler en charbonnant et sort même du bécher. Pour nettoyer, on retire le plus gros au couteau, on rince, on frotte avec du papier essuie-tout et on achève à l'acétate d'éthyle. La réaction peut également s'effectuer en milieu

liquide et dans ce cas elle peut même être considérée comme plus spectaculaire. Dans un bécher, préparer 50 cc d'une solution saturée de sucre et dans un autre préparer 50 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Vider en même temps ces deux flacons dans un grand bécher haut et étroit de 500 cc → carbonisation intégrale moussant fortement.

- Dans une capsule en porcelaine, on place un peu de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 100%. On y laisse ensuite tomber de l'arsenic en poudre. Selon les quantités en jeu, soit il y a ébullition progressive, soit inflammation. Un très gros dégagement de chaleur est noté. Si  $\text{H}_2\text{O}_2$  est en excès, tout l'arsenic passe à l'état acide et se dissout.

- Dans un verre à pied, on place une couche de chlorate de potassium surmontée de 5 à 6 cm d'eau ainsi qu'un morceau de phosphore gros comme un demi petit-pois. Par un long tube terminé par un entonnoir et placé de biais par rapport au verre à pied, on fait couler très lentement quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puis encore quelques-unes et ainsi de suite. A chaque fois que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rencontre le chlorate il se forme un bioxyde de chlore qui enflamme le phosphore sous l'eau. Cette expérience dangereuse doit être menée avec précautions, d'où l'importance de la longueur du tube amenant l'acide (éloignement du laborantin).

- Sur une brique, on place en un petit tas un mélange à parts égales de soufre en poudre et de poudre de cuivre intimement mélangés. On enflamme au chalumeau. La flamme se propage rapidement à l'ensemble qui devient compact et noir. On a du sulfure de Cuivre. On peut obtenir de la même manière du sulfure d'aluminium mais la réaction est moins évidente.

- Dans un mortier, on écrase du charbon de bois de manière à l'obtenir en poussière fine puis on mélange avec du permanganate de K lui aussi préalablement et séparément réduit en poussière fine. On mélange les deux en les remuant légèrement dans le fond d'une coupelle puis on enroule cette poudre, sans la presser, dans un papier filtre ou essuie-tout de manière à former un tube fin dont les deux extrémités sont entortillées. On pose sur une brique et on allume une des extrémités. Lorsque le mélange est touché, il y a combustion vive avec, parfois, petites étincelles.

- On remplit au tiers un bécher d'une solution de chlorure stanneux dans HCl et on place ce bécher au milieu d'un autre, le tout étant posé sur un agitateur magnétique en fonctionnement. Dans le chlorure, à l'aide d'une burette à robinet, on fait tomber lentement et goutte à goutte du  $\text{HNO}_3$  concentré. En tombant, les gouttes font entendre un petit bruit. Puis du gaz rouge se dégage. Enfin, il y a emballement et le liquide peut sortir du bécher. Voilà pourquoi on l'a placé dans un autre, plus grand, pour éviter que l'agitateur soit touché par les sels complexes d'étain qui se sont formés.

## 10.10. SOURCES DE FEU OU EXPLOSIONS

Chaque été des adolescents (ou même des enfants !) tentent de fabriquer des "pétards" ou des "carburants de fusée" en utilisant de l'herbicide et du sucre selon des recettes très approximatives qu'ils se transmettent de bouche à oreille ou qu'ils trouvent sur des sites Internet. Et, pour beaucoup d'entre eux, cela tourne au drame : ils y perdent la vue, des doigts ou davantage encore. Enseigner et éduquer c'est avant tout informer correctement et non dissimuler ou cacher. Il ne faut jamais oublier que rien n'est plus exaltant pour un être humain que de tenter de découvrir ce qu'il a conscience qu'on cherche à lui dissimuler. Dès lors, il peut être bénéfique d'expliquer clairement les dangers de certaines expériences, et en particulier celles concernant la préparation des explosifs. L'essentiel est de montrer que de très petites quantités de substances peuvent déjà fournir de bruyantes explosions ou d'importantes projections et qu'il faut donc toujours agir avec une extrême prudence, d'autant plus que certains mélanges sont particulièrement sensibles aux chocs et à l'échauffement en cours même de préparation. Voici donc quelques "recettes" à utiliser avec modération pour montrer et expliquer ces choses. Appliquées comme il est dit ici, elles seront spectaculaires mais bien moins dangereuses que certaines choses qui se trouvent désormais librement sur Internet ou dont parlent de manière imprécise des amateurs qui se croient à tort "éclairés." Je commencerai, en bonne logique, par les "recettes" faisant appel au désherbant très ordinaire (chlorate de soude) ou à des pastilles pour la gorge (chlorate de potassium).

- Dans une petite coupelle en verre, disposer un mélange poudreux intime de chlorate de K + soufre, sucre ou amidon (choisir un des trois et non les trois !). Effectuer ce mélange en l'agitant très brièvement. Laisser ensuite tomber sur ce mélange quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. L'ensemble s'enflamme vivement. Cette inflammation, en elle-même, n'est pas dangereuse ; c'est la préparation qui l'est car le mélange peut spontanément s'enflammer ou exploser par choc, compression ou frottements.



- L'expérience précédente conduit à expliquer comment se fabriquaient les allumettes anciennes : faire une pâte très solide d'un mélange d'amidon et chlorate de potasse (mettre très peu d'eau). Y tremper des bâton de bois et laisser sécher. Si ce bout enduit est plongé dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il y a inflammation. Avant de recouvrir de cette pâte le bout de bois, on peut également le tremper dans du soufre liquide, mais ce n'est nullement nécessaire.

- Une variante de ce qui vient d'être expliqué est ceci : dans une coupelle en porcelaine, on fait un mélange intime d'amidon et de soufre en fleur puis on ajoute un peu de chlorate de K. On laisse ensuite tomber une ou deux gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Il y a inflammation immédiate. La même expérience peut réussir en remplaçant l'amidon par de la sciure de bois, du sucre, de la résine ou du sulfure d'antimoine.

- Sur une pierre réfractaire creusée en son centre, placer un mélange intime de sucre en poudre et de chlorate de potassium. Disposer ce mélange non tassé en ligne plutôt qu'en tas (une ligne de 5 cm sur 0,5 cm est suffisante). Ce mélange sera réalisé en l'agitant très brièvement puis en le remuant doucement à l'aide d'une baguette en verre. Eviter absolument, ce faisant, de comprimer les particules car le mélange est sensible aux chocs et à l'échauffement par simple frottement des particules entre elles. Savoir également qu'il peut réagir spontanément avec certains métaux et qu'il ne faut donc utiliser que des récipients en verre, en porcelaine ou en terre réfractaire. Toucher le mélange avec une longue tige métallique portée au rouge. Inflammation vive avec flamme très blanche. Beaucoup de fumée.

- Sur une brique ou une pierre plate, placer un petit mélange intime (mais pas tassé) de chlorate de Na + sucre (le sucre peut être remplacé par de la farine ou de la sciure de bois). Ce mélange ne devra pas être supérieur à la taille d'un gros pois. Donner un choc à l'aide d'un marteau → explosion.

- Réaliser un mélange intime de poudre de zinc avec la moitié de son poids de fleur de soufre. Placer ce mélange dans une nacelle de porcelaine ou sur une brique. Le toucher à l'aide d'un fil de cuivre porté au rouge dans la flamme d'un chalumeau tenu éloigné. L'inflammation est brutale. Si un peu de ce mélange originel est porté dans la flamme sur une tige de cuivre, il y a inflammation très brève de couleur verte. Ce même mélange détone s'il est posé sur une pierre en un tas gros comme un pois et frappé à l'aide d'un marteau.

- Dans une coupelle, on place un mélange intime de 4 g de nitrate d'ammonium + 1 g de chlorure d'ammonium dont les composants ont été finement pulvérisés séparément au mortier. On saupoudre le tout de poudre de zinc. On laisse tomber quelques gouttes d'eau → inflammation, forte chaleur et fumées.

- Une goutte d'une solution de  $\text{SO}_2$  dans l'éthanol est déposée sur un petit tas (gros comme deux pois) de chlorate de K → explosion.

- Ecraser séparément, au pilon de porcelaine, du NaCl puis du permanganate de K et en déposer un peu dans le fond d'un creuset en les remuant pour obtenir un mélange intime. Sur ce mélange, on fait tomber un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à l'aide d'une pipette et on se recule aussitôt. Un gaz brun va s'échapper et la réaction va s'emballer donnant un abondant nuage de  $\text{MnO}_2$  très fin.

- Dans une éprouvette, on verse 2 cm de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. A l'aide d'une pipette touchant la paroi de l'éprouvette, on y vide ensuite la même quantité d'alcool éthylique en le laissant couler doucement pour éviter que les deux produits se mélangent. On ajoute ensuite 1 cm d'eau dans cet alcool en agissant avec précaution pour éviter le mélange de cette eau avec l'acide. Enfin, on laisse tomber dans l'éprouvette un grain de  $\text{KMnO}_4$  de la taille d'un petit pois. L'éprouvette devient alors le siège d'une sorte d'orage. Un produit vert, l'heptoxyde de dimanganèse, monte vers l'interface et produit des étincelles en oxydant l'éthanol en  $\text{CO}_2$ . Il y a également formation d'ozone... Se tenir à bonne distance pendant tout le cours de l'expérience et quand celle-ci paraît terminée, renverser l'éprouvette dans une substance absorbante (terre) avec une longue pince avant de s'approcher. Remarque : Lorsqu'on introduit du permanganate dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur à zéro° il se produit une coloration verte due à de l'anhydride permanganique et il se sépare une substance oléagineuse se réunissant en un liquide brun. Ce mélange est instable et explosif. Il détone systématiquement à 40°.

- Un mélange de magnésium et d'iode s'enflamme au contact de l'eau que l'on peut verser sur lui à distance raisonnable à l'aide d'une longue pipette ou d'une pissette.

- Placer un morceau de P sur paillettes d'iode → inflammation rapide.

- Dans une nacelle en porcelaine on place du nitrate de potassium et un morceau de phosphore qu'on allume à l'aide d'un long fil de cuivre ou de fer chauffé. On remarque que la flamme est plus forte lorsque le phosphore atteint le nitrate.

- Dans un bécher de 250 cc on place des morceaux de zinc, des morceaux de P et un peu d'eau pour recouvrir le tout. On y verse ensuite un autre centimètre d'acide sulfurique dilué de moitié qui va, à son tour, se diluer encore dans l'eau présente. L'hydrogène commence à se dégager. Si le dégagement n'est pas assez important, ajouter  $H_2SO_4$ . Peu à peu, le phosphore va lancer des étincelles. Il se forme en effet du phosphore d'hydrogène qui s'enflamme périodiquement au contact de l'air. Il faut éviter de respirer les fumées à odeur d'ail produites lors de ces inflammations.

- Dans un bécher de 300 à 500 ml, verser 10 ml d'essence de térébenthine. Dans un autre bécher de 50ml, verser un mélange de 15ml d'acide nitrique concentré (mais pas fumant) et de 5ml d'acide sulfurique concentré. Vider d'un seul coup les acides dans le grand bécher et s'écarter → sifflement, puis fumées noires, puis flammes hautes. Le bécher contient, in fine, une substance rouge dure et poreuse qu'on pourra enlever du verre avec le côté tampon d'une éponge à récurer. Voir en 10.8 ci-dessus une manière de réaliser cette expérience avec moins de violence.

- Une feuille d'étain mise en contact avec une solution de nitrate de cuivre Il peut réagir par explosion ou inflammation, tout dépendant de la concentration.

- Voici comment réussir la célèbre expérience du "serpent des pharaons" que l'on trouve décrite ici et là dans la littérature ou sur Internet...

Dans un erlenmeyer de 150ml, on met 15ml de  $HNO_3$  concentré et 3 ml de mercure. Comme d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent aussitôt, on place ce mélange à l'extérieur ou on le relie à un tube d'évacuation branché sur ventilateur externe. On attend que la réaction se termine. Généralement, on trouve dans l'erenmeyer une cristallisation blanche humide avec, encore, quelques gaz rougeoyants.



On ajoute alors de l'eau en veillant à ne pas trop en mettre afin qu'il ne se produise pas un précipité. Le nitrate de mercure se dissout dans l'eau tant que celle-ci reste acidulée. Le liquide obtenu est versé dans un second erlenmeyer ou une large éprouvette. On y ajoute alors une solution de thiocyanate de potassium ou d'ammonium. Il se forme aussitôt un précipité blanc assez lourd. On agite et on verse dans un cristalliseur ou une coupelle de porcelaine. On laisse reposer puis on verse le liquide en excès. A l'aide de papier filtre ou de papier essuie-tout, on essaye encore d'absorber le maximum de liquide puis on place sur un radiateur. A mesure que l'ensemble s'assèche, on essaie de compacter le solide blanc à l'aide d'une spatule en PVC. Quand, enfin, le solide est bien sec, on l'enflamme en plein air à l'aide d'une simple allumette. Alors se produit le fameux "serpent de pharaon" qui consiste en un allongement de la masse sous forme de tubes et rubans multiformes. L'inflammation doit absolument être effectuée en plein air pour éviter de respirer les vapeurs qui se dégagent. Un autre moyen, plus simple, est de faire réagir directement le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium sur un sel mercurique afin d'obtenir le précipité adéquat qui sera ensuite décanté et séché. Les deux photographies ci-contre montrent le type de combustion obtenue. Il faut remarquer l'intérieur de la coupelle de porcelaine devenu tout noir.

## 11. REACTIONS PHOTOCIMIQUES

- Préparer trois éprouvettes contenant chacune 3cm<sup>3</sup> d'eau. Dans la première, dissoudre une pointe de spatule de FeCl<sub>3</sub>. Dans la seconde, une pointe de spatule de ferricyanure de K. Dans la troisième, une pointe de spatule d'acide oxalique. On mélange d'abord la première et la seconde afin d'obtenir un liquide transparent brun. Puis, à l'abri de la lumière, on mélange la troisième qui donne une solution d'un vert émeraude. Cette solution est versée sur un papier filtre. Mise à la lumière, elle devient rapidement bleue. L'expérience peut être grandement améliorée de la manière suivante : en opérant en lumière inactinique, la solution vert émeraude, conservée rigoureusement à l'abri de la lumière, est diluée dans un mélange chaud d'eau et de gélatine ou d'eau et d'agar-agar. Ce mélange est immédiatement coulé dans une boîte de pétri puis laissé à refroidir à l'abri de la lumière. Au préalable, on aura découpé un carton pouvant s'ajuster exactement dans la boîte de pétri et comportant, en quelques endroits, des découpes caractéristiques de formes diverses. Lorsque le mélange de la boîte de pétri sera bien durci, on déposera dessus le carton prédécoupé et on emportera au soleil. Après quelque temps, on montrera que seules les parties découpées ont changé de couleur. On aura ainsi réalisé, en quelque sorte, une "photographie."

- Mélanger KI + acétate de Pb -> précipité jaune canari grumeleux. Y ajouter de l'empois d'amidon et mettre au soleil. Le côté ensoleillé devient mauve. Voir ci-dessus comment améliorer également cette expérience.

- Mêmes possibilités avec un simple mélange de nitrate d'argent et d'eau salée : dans ce cas, le précipité d'abord blanc bleuit de plus en plus jusqu'à devenir mauve ou noir selon la durée d'exposition.

## 12. REACTIONS A CHAUD AVEC AU MOINS UN LIQUIDE

### 12.1. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

#### Fer, Zinc, Cuivre, Plomb :

- Faire bouillir un long moment de la poudre de fer dans une solution de cyanure de sodium puis constater, par diverses comparaisons de précipités, qu'il s'est formé du ferrocyanure de sodium.
- Le zinc réagit avec NaOH en solution concentrée quand on chauffe. Il y a formation d'un zincate de sodium. Avec KOH, la réaction est moins évidente.
- A chaud, le cuivre réagit avec HCl concentré et  $H_2SO_4$  (voir précédemment la préparation du chlorure de cuivre et celle du dioxyde de soufre).
- A chaud, l'étain réagit vivement avec HCl en solution concentrée.
- Le plomb réagit avec l'acide sulfurique à chaud mais pas à froid d'où l'utilisation de cuves en plomb pour la fabrication de cet acide.
- Un morceau de plomb chauffé dans l'acide formique réagit avec ce dernier. Le liquide devient trouble.

#### Magnésium, Aluminium :

- Dans une éprouvette type Pyrex, on mélange un peu de tournure de Mg avec du mercure. Il ne se passe rien, sauf que la tournure devient noire. On fait ensuite chauffer Hg. Une sorte d'ébullition se produit et le métal devient gris terne et moins mobile. Il s'accroche aux parois de l'éprouvette. On peut nettoyer avec  $HNO_3$ . Attention ! La réaction est alors brutale avec abondantes fumées rouges toxiques. Une partie du Hg peut être ainsi récupérée.
- On place de petites rognures de Mg dans un peu d'eau et on chauffe jusqu'à ébullition puis on cesse de chauffer. Lorsque l'ébullition cesse, on voit que le magnésium continue à réagir avec l'eau pour former du  $H_2$ . Raison pour laquelle il ne faut jamais utiliser de l'eau pour éteindre un incendie proche de réserves de Mg.
- Placer de l'aluminium dans  $HNO_3$  concentré. Rien ne se passe. Chauffer → dégagement de NO qui devient  $NO_2$  au contact de l'air. Il reste du nitrate d'aluminium.
- Mettre un peu d'aluminium en poudre dans une solution d'un carbonate alcalin et chauffer → réaction.

- De l'aluminium en poudre placé dans HI en solution ne réagit pas. Mais si on chauffe, la réaction est nette.

#### **Mercure :**

- Dans un bécher on place 45gr de Hg, 15gr de soufre, 60ml d'eau et 9 gr de KOH. On chauffe le tout au bain marie à 80° en agitant beaucoup jusqu'à disparition quasi complète du mercure. On laisse décanter. On vide le liquide rougeâtre (polysulfure de Hg) et on conserve la poudre noire qui s'est déposée. Cette poudre est un sulfure de mercure (cinabre). On la chauffe dans un kjedahl dont le col est naturellement refroidi. Des goutte de Hg apparaissent sur les parois froides du col.

#### **Bismuth :**

- On place un morceau de bismuth dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré. Il ne se passe rien. Si on chauffe, l'attaque commence. On cesse de chauffer : ralentissement progressif de la réaction et dépôt blanc dans l'éprouvette.

#### **Antimoine :**

- On fait chauffer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré avec des morceaux d'antimoine et on évacue le SO<sub>2</sub> produit. Le liquide devient d'abord mauve puis bien transparent et enfin un peu jaunâtre. Si on cesse de chauffer, le contenu du flacon se prend peu à peu en une masse blanche cristalline de sulfate d'antimoine. Si on verse de l'eau dans le flacon, il se forme un précipité blanc d'oxyde.

- Chauffer de l'antimoine + HNO<sub>3</sub> → NO (qui devient NO<sub>2</sub> au contact de l'air) + nitrate d'antimoine. Si on calcine → anhydride antimonique Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui peut être dissout dans HCl pour former Cl<sub>5</sub>Sb.

## **12.2. REACTIONS AVEC DES NON-METAUX**

- Chauffer du soufre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré → Le soufre forme d'abord des globules rouges puis SO<sub>2</sub> se dégage. Mousse abondante. C'était un moyen, jadis, pour préparer SO<sub>2</sub>

### **PRECAUTIONS QUAND ON CHAUFFE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> CONCENTRE**

En chauffant, l'acide sulfurique concentré fait de gros soubresauts qui peuvent parfois nuire à une réaction ou être dangereux. On élimine ce problème de trois manières différentes possibles : en ajoutant dans le flacon quelques tessons de poterie, des fragments de pierre ponce ou un peu de sable bien nettoyé au préalable au HCl (et dont il est utile, pour cette raison, de conserver toujours une petite provision).

- Dans un grand ballon (risque d'emballement de la réaction), chauffer du soufre en fleur dans HNO<sub>3</sub> concentré → vapeurs nitreuses de NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et formation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mise en évidence par BaCl<sub>2</sub>.

- On fait bouillir pendant une heure quantités égales de soufre et d'hydroxyde de calcium dans de l'eau. Le liquide devient de plus en plus brun-rouge. On le filtre. Il contient du pentasulfure de calcium CaS<sub>5</sub>. Si l'ébullition avait été courte, on aurait obtenu du bisulfure de calcium CaS<sub>2</sub>. L'expérience peut ne pas s'arrêter là. En effet, après décantation et filtration, on peut verser lentement le liquide dans une grande ampoule contenant HCl légèrement étendu d'eau. On agite tout au long qu'on verse. Il se forme un lait blanc jaunâtre de soufre et des gouttes oléagineuses jaunes qui se rassemblent au fond. Cette substance est du H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, du bisulfure d'hydrogène à l'odeur de H<sub>2</sub>S très prononcée. Il est indispensable de procéder comme dit parce que le bisulfure se conserve dans les acides mais se décompose sous l'influence du sulfure de Ca, ce qui arriverait si on versait HCl dans le polysulfure. Le H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> se décompose par MnO<sub>2</sub>, des sulfures, du sucre ou de l'amidon. Il est en outre décomposé explosivement par de l'eau alcaline...

- Dans  $\text{H}_2\text{O}$ , faire bouillir du soufre et pas mal de  $\text{CuO} \rightarrow \text{CuS} + \text{CuSO}_4$  bleu
- Dans un ballon de 100ml à col étroit, on place 50ml d'eau et un demi  $\text{cm}^3$  de phosphore jaune. On verse ensuite un volume de fleur de soufre trois ou quatre fois supérieur à celui du phosphore. On place sur un agitateur magnétique (qui entraînera le soufre vers le fond) et on chauffe jusqu'à +/- moins 60-70°. Le liquide s'éclaircit, le soufre se combinant au phosphore pour former un liquide jaunâtre nauséabond qui s'agglutine autour de l'aimant et qui est du protosulfure de phosphore. En laissant reposer, on constate que ce liquide s'altère rapidement au contact de l'air et de l'eau en devenant laiteux.
- On fait chauffer du soufre dans de l'anhydride acétique. S'il est en excès, il ne s'y solubilise qu'en partie, le liquide se teignant en jaune et un globule liquide de soufre restant au fond de l'éprouvette. On laisse ensuite refroidir. Le soufre se cristallise alors en barbes légères.
- Dans un grand ballon d'au moins un litre, on place 15gr de phosphore rouge. On y fait ensuite couler 100 ml d'acide nitrique à 20° Bé. La réaction commence à froid, mousse beaucoup et risque même de s'emballer. Pour contrecarrer cet emballement, on peut placer le ballon dans des glaçons et, de toute façon, surmonter le ballon d'un réfrigérant droit. Des gaz toxiques s'échappent ainsi que de l'acide nitrique en vapeur qui redescendra dans le ballon grâce au refroidissement prodigué par le réfrigérant. Si le liquide cesse de mousser et qu'il y a encore du phosphore dedans, il faut rajouter de l'acide nitrique. A l'inverse il faut rajouter du phosphore. Au final, il ne reste que de l'acide phosphorique sirupeux qu'il faut décanter.
- Dans un ballon de 100ml on met quelques petits fragments de phosphore jaune et +/- 25ml d'eau. On verse ensuite +/- 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La température augmente. Si nécessaire, on chauffe un peu pour faire fondre le phosphore. Ensuite, on laisse tomber un morceau de zinc dans le ballon. L'hydrogène qui se dégage a fortement l'odeur d'ail du phosphure d'hydrogène et le phosphore disparaît peu à peu. Bien ventiler ou faire à l'extérieur.
- On utilise un erlenmeyer rodé de 300 à 400 ml surmonté d'une large boule (300 à 500 ml) ou d'un long tube (genre colonne à distiller vide de +/- 40 cm), le tout étant coiffée d'un tube à dégagement. On place quelques petits morceaux de phosphore dans 2 cm d'eau. On fait bouillir brièvement l'eau puis on stoppe le chauffage et on plonge le local dans l'obscurité. Une fumée se répand dans tout l'appareil et une lueur spectrale verdâtre y apparaît. Quand elle cesse, il suffit de chauffer à nouveau légèrement le liquide. Cette lueur est produite par la phosphorescence de minuscules particules de phosphore entraînées par la vapeur d'eau. La phosphorescence est moins observable si on ne dispose pas d'une boule ou d'un tube, naturellement refroidis, pour prolonger l'erlenmeyer. Il vaudrait alors mieux travailler avec un beaucoup plus grand erlenmeyer (5L) chauffé sur plaque électrique.

### 12.3. REACTION AVEC LES HALOGENES-HALOGENURES

- Dans un ballon, on met un peu de cellulose pure et beaucoup d'eau de chlore. On chauffe. On constate que la cellulose est attaquée. Il se forme du  $\text{CO}_2$ .
- Dans un ballon, on place un mélange de  $\text{CS}_2$  et d'eau de javel. On chauffe. Le ballon étant relié à un barboteur contenant de l'eau de chaux, on constate un dégagement de  $\text{CO}_2$ .
- Dans un petit kjedahl, on place un peu de poudre de fer et d'eau puis on chauffe et on y fait tomber de l'iode. Le liquide devient rapidement vert puis brun. Laisser décanter.  $\rightarrow$  solution d'iodure de fer.
- Chauffer  $\text{I}_2$  dans  $\text{HNO}_3$  concentré  $\rightarrow$  formation d'acide iodique  $\text{HIO}_3$  et dégagement de  $\text{NO}$ .
- Dans la solution d'un iodure, ajouter  $\text{HNO}_3$  et chauffer  $\rightarrow \text{I}_2$

### 12.4. REACTIONS AVEC DES SELS MINERAUX

#### Sodium, Potassium, Ammonium :

- Faire bouillir une solution de sulfite alcalin. Montrer au préalable qu'elle dégage  $\text{SO}_2$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sans laisser de dépôt. Quand la solution commence à bouillir, on y verse un peu de soufre et on agite. Le soufre disparaît peu à peu mais pas totalement. On filtre et laisse refroidir. Cette solution réagit désormais

avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour libérer  $\text{SO}_2$  tout en formant un fort dépôt de soufre. Cette nouvelle substance est de l'hyposulfite (thiosulfate) de sodium. Pour "corser" l'expérience, on peut préparer soi-même le sulfite alcalin. Il faut pour cela former deux solutions identiques de carbonate alcalin, saturer la première de  $\text{SO}_2$  et ensuite la mélanger à la seconde. En général, le métal choisi pour le sulfite est le sodium.

### **Fer, Zinc, Nickel :**

- Dans un bécher de forme haute, on place une solution relativement concentrée de sulfate de nickel à laquelle on ajoute un peu de chlorure de zinc en poudre. On fait chauffer le tout jusqu'à ébullition lente en suspendant partiellement dans le liquide un clou de fer bien décapé. Après une heure, la partie immergée du clou est recouverte d'une couche de nickel d'autant plus visible que le clou présente désormais deux teintes bien différentes.

- Dans une solution de nitrate de Pb on place une lame de zinc et on chauffe → il y a formation d'un nitrite de Pb basique et le liquide devient jaune.

### **Cuivre :**

- On dissout 50 gr d'acétate de cuivre dans de l'eau bouillante puis on y ajoute, en maintenant à près de  $100^\circ$ , une solution concentrée de glucose. La liqueur devient verdâtre puis jaune sale et, enfin, brune ou couleur brique. On laisse décanter. Le précipité rouge au fond est de l'oxyde rouge de cuivre.

- Dans une solution de dextrine, on ajoute un peu de potasse caustique diluée puis on y verse petit à petit du sulfate de cuivre en solution. Le mélange prend une teinte d'un beau bleu. Si on le fait chauffer et bouillir, cette teinte vire au vert olive puis au brun et, enfin, quand on laisse décanter, du protoxyde de cuivre rouge se dépose.

- Chauffer une solution de sulfate de cuivre additionnée de quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quand elle bout, y verser une solution d'hyposulfite (thiosulfate) de Na. Le mélange devient vert puis se trouble, passe au jaune puis au brun et enfin au noir → précipité de  $\text{CuS}$ .

- Prendre du chlorure de Cu en solution  $\text{HCl}$ . Y verser peu à peu une solution  $\text{NaOH}$  moyennement concentrée. A chaque goutte qui tombe se forme un précipité jaunâtre qui disparaît aussitôt par agitation. Puis, soudain, tout le liquide se remplit d'un tel précipité, couleur terre de sienne qui est un hydroxyde de  $\text{Cu}^+$ . On fait évaporer et on chauffe dans une capsule. Le précipité finit par crépiter et donne l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Faire réagir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur ce précipité et comparer avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (à chaud) sur  $\text{CuO}$ . Ils donnent deux sulfates bien différents.

- Dans un petit erlenmeyer on place un peu d'anhydride arsénieux puis on verse par-dessus une solution d'acétate de cuivre et on fait longuement chauffer à feu doux. Il se forme un précipité vert, combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre. C'est le vert de Schweinfurt utilisé par les artistes peintres.

### **Magnésium :**

- Mélanger à chaud une solution de sulfate de Mg et une autre de carbonate de Na neutre. Du  $\text{CO}_2$  se dégage et du carbonate de Mg se précipite. Ce précipité peut être lavé à l'eau à  $60^\circ$ .

### **Plomb, Etain :**

- On commence par verser de l'ammoniaque en excès dans une solution de chlorure stanneux. Il se forme un précipité jaune que l'on mélange bien. Après avoir fait décanter, on chauffe doucement ce précipité dans une coupelle en verre. Là où la flamme est la plus forte le précipité devient noir tandis que sur les bords surélevés il se forme un oxyde d'étain rouge brique.

- Dans une solution bouillante d'acétate de plomb, on ajoute de l'ammoniaque concentrée → précipité blanc ou jaune d'oxyde ou hydroxyde de Pb.

- Dans un ballon de 100cc on chauffe jusqu'à ébullition de la litharge avec 40cc de HCl. On continue à chauffer encore un moment, puis on laisse rapidement décanter et on verse le liquide dans une longue éprouvette. Rien que le froid de l'éprouvette précipite déjà un peu de  $\text{PbCl}_2$  blanc insoluble. En refroidissant énergiquement l'éprouvette, davantage de  $\text{PbCl}_2$  précipite. Enfin, on ajoute une grande quantité d'eau. A nouveau, du  $\text{PbCl}_2$  précipite en gros flocons car sa solubilité diminue avec la diminution de concentration de HCl.

### **Manganèse :**

- Chauffer du  $\text{MnO}_2$  dans une solution d'acide oxalique. De brune d'abord elle devient finalement complètement transparente → oxalate de manganèse.

- Dans une éprouvette moyenne, on chauffe, très lentement et avec précaution, du chlorate de potassium jusqu'à ce qu'il soit entièrement fondu. Ensuite on ajoute une parcelle infime de  $\text{MnO}_2$  et l'on voit la couleur caractéristique du permanganate de potassium. Si l'on avait ajouté trop de  $\text{MnO}_2$ , l'ensemble serait devenu noir et la couleur aurait été masquée. Voici une autre manière de réaliser cette expérience : dans une coupelle en porcelaine, on dilue 10gr d'hydroxyde de potassium dans très peu d'eau, on ajoute 7gr de chlorate de K et 8gr de peroxyde de manganèse. On chauffe doucement. Au début il se produit un gros bouillonnement puis celui-ci s'apaise et le liquide s'épaissit. On laisse refroidir, dilue dans l'eau et on a le manganate de potassium vert en solution alcaline. Si on y ajoute de l'acide sulfurique très dilué de l'eau gazeuse ou même un peu d'eau de chlore, il y a transformation immédiate en permanganate rose à violet. Si, dans le liquide vert, on fait barboter de l'air, le liquide se colore peu à peu en brun-rouge et des particules de manganèse se déposent. Certains auteurs conseillent, comme mélange idéal de départ, 40parts de  $\text{MnO}_2$ , 35 de chlorate de potassium et 50 de NaOH. Mais l'expérience réussit très bien déjà sans l'ajout de chlorate de potassium.

- Chauffer du permanganate (+qq gouttes de NaOH) avec alcool → vert. Même réaction si on remplace l'alcool par de l'hyposulfite (thiosulfate) de Na.

- Chauffée avec un excès de KOH ou NaOH, une solution de permanganate devient peu à peu, par ébullition, bleue comme de l'encre diluée.

- Dans une solution tiède et acidulée de permanganate, on verse une goutte de glycérine. En même temps qu'il se forme de l'acide formique, il y a décoloration complète après passage par une couleur brune.

- Dans une solution très faible de permanganate de K dont on voit très bien la couleur violette on ajoute une quantité notable de glucose. Chauffer. La coloration change et vire vers le brun (en passant par le vert et le jaune parfois) puis le noir. Du  $\text{MnO}_2$  finit par se déposer.

- Dans un ballon, on prépare une solution de permanganate de potassium de telle sorte qu'elle soit bien foncée et qu'on ne puisse voir au travers. Par-dessus, on vide ensuite une solution d'acide tartrique moyennement concentrée. Il ne se passe rien. En veillant à ce que l'ensemble n'atteigne que le tiers du niveau du ballon, on chauffe. Au-delà de  $50^\circ$  on voit apparaître de petites bulles. Le gaz, recueilli en le faisant simplement tomber dans une grande bouteille où on a mis de l'eau de chaux, réagit avec celle-ci après agitation. Il s'agit donc de gaz carbonique. Peu à peu, le liquide devient brun, puis noir. On cesse de chauffer et on laisse décanter. Le liquide s'éclaircit tandis que du peroxyde de manganèse noir se dépose.

Si, au départ, on avait ajouté un peu d'acide sulfurique dilué, la réaction aurait été plus vive, le  $\text{CO}_2$  se dégageant en faisant plus fortement mousser le liquide. Dans ce cas, le contenu du ballon se décolore complètement.

### **Chrome :**

- A une solution concentrée de bichromate de potassium, on ajoute une quantité en excès de HCl concentré. Le liquide change de couleur et devient rouge sombre. On chauffe et fait bouillir. Le liquide devient peu à peu vert sombre du fait de la formation de  $\text{Cr}_2\text{Cl}_3$ . Solution impure, car elle contient également du KCl. On note une forte odeur de chlore mais pas un dégagement visible. Un auteur conseille de chauffer ainsi 3 parties de bichromate de K avec 4 parties de HCl concentré et un peu d'eau.



Lorsque l'odeur de chlore devient nette, on verse dans un cristalliseur et on laisse se cristalliser. Les cristaux, une fois délayés dans l'éther, sont susceptibles d'agir sur le gaz ammoniac pour donner un amidochromate de potassium en beaux prismes rouge.

- Dans un ballon de 500 ml à large col, on fait chauffer une solution de bichromate de sodium. Quand elle arrive à ébullition, on y verse, par petites quantités répétées, du carbonate de sodium en poudre. On arrête de verser dès que le dégagement gazeux ne se produit plus. Le bichromate s'est alors changé en chromate neutre jaune or.

- On prépare une solution aqueuse saturée d'alun ordinaire et une autre d'alun de chrome. La première est incolore et l'autre est bleue. On les mélange dans une proportion de 50/50. Le liquide obtenu est bleu. On chauffe dans une coupelle. Le liquide devient vert émeraude et les cristaux qui se déposent sont de la même couleur.

### **Mercure, Argent, Or :**

- On fait bouillir du sulfate de Baryum avec du nitrate de mercure en solution chlorhydrique → sulfate mercurique basique jaune qui a reçu le nom de turbith minéral.

- Dans une éprouvette, on mélange une solution de chlorure de baryum avec un sulfate de telle sorte qu'on obtienne un précipité de sulfate de baryum blanc. On verse ce précipité dans une solution de nitrate d'argent puis on chauffe → précipité jaune qualifié également par certains de "turbith."

- On prépare de l'oxyde d'argent ammoniacal en faisant couler lentement de l'ammoniaque diluée dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  jusqu'à disparition du précipité formé. On ajoute un peu de formol et on chauffe au bain marie le liquide qui a été transvasé dans un verre très propre et pas gras. Un miroir d'argent se dépose peu à peu sur la paroi du flacon.

- On fait chauffer un peu de nitrate de potassium dans HCl puis, quand ce mélange s'est un peu coloré, on y plonge des fragments de feuille d'or → l'or se dissout car le mélange est une variante de l'eau régale.

### **Antimoine :**

- Dans une solution d'un sel d'antimoine, on place quelques cristaux d'hyposulfite (thiosulfate) de sodium et on chauffe. On obtiendra un précipité rouge brique.

- Faire bouillir du pentasulfure d'antimoine dans HCl → du  $\text{H}_2\text{S}$  se dégage, du soufre se dépose et il reste une solution rose de trichlorure d'antimoine impur. Cette expérience constitue la première partie de la préparation du trichlorure d'antimoine pur telle qu'elle était pratiquée jadis. Dans la solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine obtenue ici, on verse ensuite une solution de thiosulfate de sodium. Il ne se passe rien. On chauffe. Peu à peu le liquide jaunit puis rougit. A l'ébullition, on arrête et on laisse reposer. Un précipité rouge (vermillon d'antimoine) qui est le trisulfure d'antimoine amorphe  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  s'est formé.

### **Autres :**

- Dans un ballon, on place du dioxyde de titane que l'on noie dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On chauffe. Peu à peu le liquide devient gris. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. La couleur varie du gris au mauve. Il y a là de l'acide titanique qui peut se transformer en acide métatitanique par simple ébullition.

- Dans un erlenmeyer ou un ballon, mélanger 1 partie de borax avec 2 parties et demie d'eau puis porter à ébullition pour dissoudre le tout. Laisser reposer un instant pour que le liquide s'éclaircisse. Rechauffer jusqu'à premier bouillonnement puis verser HCl en agitant bien jusqu'à ce qu'un indicateur coloré signale une légère acidité. Refroidir énergiquement sous le robinet. Des flocons d'acide borique apparaissent. On teste cet acide dans un verre de montre en y faisant brûler un peu d'alcool qui donnera une flamme verte. On peut également faire réagir avec un papier curcuma sec. La même expérience peut être réalisée en remplaçant HCl par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prudence en versant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le liquide chaud !

## 12.5. REACTIONS AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

### Acide acétique :

- On place un peu d'acide acétique dans un cristalliseur et, par-dessus, on installe un épiradiateur que l'on branche. Au bout d'un certain temps, bien qu'il n'y ait pas de flammes, les vapeurs d'acide acétique s'enflamment. Expérience sans danger et très "visuelle". Elle ne réussira pas de cette manière si le chauffage est appliqué par le bas du récipient car les vapeurs, dans ce cas, se dégagent en se refroidissant rapidement. Mais on peut les enflammer à l'aide d'une simple allumette.

- Dans un petit bécher de forme haute et étroite, on verse de l'eau et de l'anhydride acétique. On constate que les deux liquides ne se mélangent pas mais produisent une sorte de "trémulation" à leur surface de séparation. On place le bécher sur une plaque chauffante et on chauffe lentement. On constate que les deux surfaces entre les liquides se marquent d'abord plus distinctement puis que des bulles ou des remous apparaissent entre elles. Peu à peu, des échanges entre les deux produits se font. On observe ainsi d'étranges formes qui s'interpénètrent. Puis, après que l'ensemble du liquide soit devenu translucide et non plus transparent, le liquide redevient brutalement transparent et ses deux composants sont alors complètement mélangés. Une odeur d'acide acétique se fait alors sentir...

### Acide oxalique :

- On prépare un mélange de 15cc de HCl concentré et 15cc de HNO<sub>3</sub> concentré, ce qui fait de l'eau régale. On y verse une solution de 4 gr d'acide oxalique dans 50 cc d'eau. On fait bouillir. Rien ne se passe. On ajoute un peu de sulfate de manganèse en solution → dégagement de CO<sub>2</sub> et vapeurs nitreuses.

### Acide tartrique :

- Dans un ballon de deux litres, on place deux à 3 cm d'une solution d'acide tartrique et une petite cuillerée de peroxyde de manganèse. On chauffe et on fait passer le gaz qui se dégage dans de l'eau de chaux. Un fort précipité de carbonate de calcium qui disparaît assez rapidement montre qu'il y a un dégagement de beaucoup de CO<sub>2</sub>. On poursuit un peu le chauffage puis on laisse refroidir. L'odeur caractéristique de l'acide formique peut alors être remarquée.

### Acide citrique :

- Dans un erlenmeyer, on fait chauffer jusqu'à ébullition une solution saturée d'acide citrique dans l'alcool éthylique. On a soin de placer deux gouttes de phénolphtaléine dans ce liquide transparent. Sitôt l'ébullition obtenue, on arrête le chauffage et on fait couler lentement de l'ammoniaque dans le flacon tout en agitant. Au début, il se forme un précipité blanc qui, peu à peu, disparaît jusqu'à ce que le liquide devienne rose. On remue jusqu'à ce que le "louche" disparaisse. Dans le fond du flacon, on observe alors un dépôt huileux légèrement jaunâtre d'une forme de citrate d'ammonium qui ne se cristallise pas. On élimine le danger découlant des vapeurs d'alcool en utilisant un agitateur magnétique chauffant et, si on n'en possède pas, on a soin de diriger les vapeurs d'alcool loin de la flamme au moyen d'un tube à dégagement prolongé par un tuyau PVC.

### Acide butyrique :

- Dans un ballon de 50 ou 100ml à col étroit, on verse un peu d'acide butyrique et la même quantité d'acide nitrique, le tout ne devant pas remplir la moitié du ballon. On chauffe. Il commence par se dégager des vapeurs blanches tandis que le mélange bout à gros bouillons et que le liquide devient rouge-brun. Puis, subitement, l'ébullition semble se calmer. On continue à chauffer. Brusquement, un jet de liquide et de gaz sort du ballon. Ce jet peut atteindre plus d'un mètre. Cette expérience, dangereuse, doit se faire impérativement à l'air libre et l'on doit s'écarter du foyer de combustion d'au moins deux mètres !

### Acide picrique :

#### ACIDE PICRIQUE = DANGER !

L'acide picrique est assez rarement présent dans des laboratoires amateurs sous une forme solide en raison des dangers de sa conservation. Celle-ci n'est pourtant pas compliquée. Il suffit de disposer d'un flacon bien étanche. On place l'acide solide et hydraté dans le fond du flacon et on dispose en son intérieur un plus petit flacon qui contiendra un morceau de papier filtre mouillé. Une fois le flacon refermé, l'évaporation de l'eau suffira à maintenir dans le flacon l'humidité nécessaire au stockage sans danger.

- Dans une petite éprouvette, on met un peu d'acide picrique, de  $\text{MnO}_2$  et deux gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On chauffe → vapeurs nitreuses.

- Dans un erlenmeyer, on verse 1 partie d'acide picrique + 2 parties de cyanure de Na + 9 parts d'eau. Faire bouillir → rouge. Attendre refroidissement → dépôt de cristaux d'isopurpurate de Na (une minuscule portion d'ammoniaque peut aider la réaction)

### Sucre :

- Dans un grand ballon de 2L, on place 40 gr de sucre et 200 ml de  $\text{HNO}_3$ . On chauffe légèrement. Rapidement, des vapeurs rutilantes envahissent le ballon puis s'échappent. Dès lors, on peut couper le chauffage, la réaction continuant longtemps seule. Prévoir une évacuation des vapeurs qui sont très dangereuses à respirer ! Lentement, la réaction cesse. On recommence à chauffer pour que les dernières vapeurs rutilantes se dégagent et on verse le liquide dans une coupelle en porcelaine qu'on chauffe jusqu'à réduction d'au moins la moitié. Enfin, on laisse évaporer lentement. Des cristaux d'acide oxalique vont se séparer progressivement du liquide.



### Phénol :

- On dilue 30 gr de phénol dans 30 gr d'acide sulfurique concentré en chauffant très légèrement. Puis on refroidit. On place dans un très grand ballon (au moins 2 à 3 L) et on y verse 100 gr de  $\text{HNO}_3$  concentré dilué dans son volume d'eau. Attention, la réaction est très vive, la température s'élève fortement et il y a d'abondantes vapeurs rutilantes qu'il ne faut surtout pas respirer. Quand la réaction est calmée, on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes cessent de se produire. Si on dilue, l'eau se colore en jaune. Il s'est formé de l'acide picrique. Il reste une substance huileuse qu'il faut nettoyer par  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  alternativement. Autre manière de procéder avec d'autres proportions : on mélange 1 part de phénol à 5 parts de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puis on introduit peu à peu ce mélange dans 7 parts de  $\text{HNO}_3$  (densité 1,38) en remuant sans arrêt et sans dépasser  $10^\circ$  (travailler dans de la glace). Quand ce mélange est terminé, on chauffe au bain marie à  $80-90^\circ$  jusqu'à ce qu'on perçoive un dégagement gazeux. On laisse alors refroidir. Le liquide est fortement coloré en jaune par l'acide picrique qui s'est formé. Ne pas chercher à évaporer pour recueillir les cristaux vu la dangerosité des cristaux d'acide picrique lorsqu'ils sont secs.

- Dans un ballon ou une éprouvette de type Pyrex, on verse une solution de phénol dans le chloroforme. On ajoute quelques grains de KOH et on plonge dans un bain marie à  $\pm 80^\circ$ . Une réaction quelque peu tumultueuse se manifeste rapidement. Le liquide passe du transparent au jaune, puis au brun, puis au rose (acide rosolique) tout en devenant de plus en plus pâteux. Si, au lieu de chloroforme, on utilise du tétrachlorure de carbone et qu'on plonge dans un bain marie à  $100^\circ$ , on observe un rosissement du liquide puis la totalité se cristallise.

- Dans un petit ballon, on mélange de l'acide oxalique, du phénol et de l'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement. Une coloration rose apparaît : c'est de l'acide rosolique. En continuant à chauffer et

en fonction des quantités de réactifs, on obtient d'autres matières colorantes comme l'aurine jaune-brun ou même la coralline.

#### **Urée :**

- On tapisse le fond d'un grand ballon à fond plat avec de l'urée et on verse par-dessus du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. On ferme à l'aide d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube en T bouché d'un côté à l'aide d'un petit bouchon de caoutchouc et conduisant de l'autre à deux flacons laveurs. Dans le premier de ceux-ci on place simplement un papier indicateur mouillé. Dans le second, très peu d'eau de baryte. On chauffe lentement. Le papier indicateur signale un PH très basique (dégagement de  $\text{NH}_3$ ). L'eau de baryte devient trouble car il se dégage aussi du  $\text{CO}_2$ . Si on avait utilisé, au départ, HCl, un papier de tournesol aurait d'abord viré au rouge à cause d'un premier dégagement de HCL, puis il aurait viré au bleu avec formation d'un nuage de chlorure d'ammonium dans le flacon laveur. En remplaçant l'acide par de l'hypochlorite de Na, on a un dégagement de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{N}_2$  ce dernier n'étant pas facilement identifiable.

#### **Formol :**

- On mélange du formol à 33% avec un même volume de NaOH à 50% et un peu de résorcine. A chaud, cela donne un liquide rouge.

- On projette quelques grains de permanganate de potassium dans un peu de formol. Vive réaction et odeur d'aldéhyde prenant à la gorge. A n'effectuer qu'à l'air libre ou pour désinfecter un local dont on aura, au préalable, fermé portes et fenêtres.

#### **Naphtaline :**

- Placer de la naphtaline dans de l'acide nitrique concentré et chauffer. La naphtaline disparaît rapidement tandis que le liquide se colore en jaune et qu'apparaissent des vapeurs nitreuses rouges. Cesser de chauffer et laisser refroidir. On obtient ainsi des cristaux jaunes de naphtaline nitrée solubles dans l'eau en un liquide blanc-jaune. En poursuivant l'ébullition ou en ajoutant  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , on obtiendrait d'autres dérivés (naphtaline binitrée, trinitrée, quadritrée...) de moins en moins solubles dans les dissolvants et fusibles à une  $t^\circ$  de plus en plus élevée.

- Dans un kjeldahl tenu verticalement, on mélange 8 parts de naphtaline avec 3 parts de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré de telle sorte que ce mélange ne remplisse l'appareil qu'au quart de sa hauteur, voire moins même. On chauffe lentement. La naphtaline disparaît peu à peu dans l'acide et à un peu plus de  $180^\circ$  un corps carbonneux tombe vers le fond du ballon tandis que s'échappent des fumées blanches et que des crépitements se font entendre. On laisse refroidir en obturant le col par un verre de montre. Tout le ballon va se recouvrir de cristaux en forme de plumes qu'on verra flotter dans le ballon pendant le refroidissement. On verse ensuite 4 parts d'eau bouillante et l'on observe qu'il y a là deux corps différents. L'un, brun, et l'autre verdâtre. Le nettoyage du ballon peut se faire aisément à l'acétone.

#### **Camphre :**

- On chauffe du camphre dans de l'acide nitrique dilué. Il se forme d'abord une pellicule sur la surface du liquide puis une odeur particulière d'acide camphorique. Le camphre a tendance à se sublimer assez vite. Un montage idéal semble être un ballon surmonté d'une colonne de Vigreux surmontée elle-même d'un réfrigérant. Le camphre se refroidira rapidement dans la colonne tandis que l'acide, plus chaud, retombera régulièrement sur lui et réagira.

- Dans une éprouvette, on place du camphre et de l'acide sulfurique. Déjà à froid l'acide commence à se colorer en jaune. On chauffe et le liquide devient rouge puis complètement noir.

#### **Aniline :**

- Dans une grande éprouvette, on met un centimètre d'aniline puis un centimètre de  $\text{HNO}_3$ . On chauffe

lentement. Il se produit une coloration bleue ou verte. Attention : cette réaction a tendance à s'emballer en produisant des vapeurs nitreuse et en charbonnant.

- On fait une solution d'hydroxyde de sodium dans +/- 60 ml d'alcool éthylique et on la divise en deux parties qu'on place chacune dans un petit ballon de 100ml. On verse un peu de chloroforme dans chacun des deux ballons et deux ou trois gouttes d'aniline dans l'un d'eux. Ensuite on chauffe chacun des deux ballons (chauffage sans flamme à cause des vapeurs explosives de chloroforme). Dans le ballon ne contenant pas d'aniline il se forme rapidement un nuage blanc de formiate de sodium. Dans le second, il se forme un précipité et une substance à odeur repoussante et tenace qu'on nomme phényl carbylamine ou phenyl isocyanide ( $C_6H_5NC$ ).

#### **Autres :**

- Quelques parcelles d'iodoforme sont mélangées à 1 à 2 cc d'aniline et on fait bouillir quelques instants → coloration rouge. Si l'on a mis trop d'iodoforme et que la coloration est trop forte, on la dilue à l'alcool.

- Dans un large tube à essai on place un peu d'iodoforme et le double ou triple de résorcine. On ajoute 2 cc d'alcool et quelques gouttes de NaOH liquide. En chauffant un moment à ébullition, on obtient une coloration rouge.

- Dans un petit erlenmeyer, dissoudre un peu d'aspirine (acide acétylsalicylique) dans de l'eau et ajouter un peu de NaOH. Faire bouillir et laisser refroidir. Si l'on ajoute ensuite  $H_2SO_4$  pur il se forme un trouble ou un précipité, selon les concentrations.

- Dans un petit ballon, on mélange moitié/moitié d'acide lactique pur avec une solution concentrée de  $KMnO_4$  et l'on chauffe doucement. A froid le mélange devient brun. A chaud, il s'éclaircit complètement et il se dégage de l'acétaldéhyde reconnaissable à son odeur caractéristique ressemblant un peu aux pommes.

## 13. DISTILLATIONS ET AUTRES OPERATIONS SEMBLABLES

### 13.1. LES EXTRACTIONS



Appareil  
à extraction

A gauche, on peut voir un appareil d'extraction classique. Voici de quoi il se compose : tout en bas un appareil de chauffage électrique (éviter un appareil à flamme quand on utilise un solvant inflammable) surmonté d'un erlenmeyer à col rodé dans lequel vient se glisser un Soxhlet. Ce Soxhlet est surmonté d'un réfrigérant. On choisit généralement un réfrigérant de type Dimroth, mais ce dernier présente de gros désavantages. Dans le Dimroth, l'eau froide circule au centre, dans le serpentín de verre. Les vapeurs se condensent donc sur ce serpentín. Outre que cet appareil est fragile, vu le poids du serpentín fixé dans le large tube, on comprend qu'il est très malaisé à nettoyer ! Sinon, il présente l'avantage d'être très efficace au niveau du refroidissement.

Dans le cas présent, c'est le principe colorant du bois de Campêche qui était extrait. Pour ce faire, des morceaux de bois de campêche avaient été placés dans le Soxlet dont l'ouverture latérale avait été protégée par un tampon à démaquiller (ce qui évite l'achat des coûteuses carottes prévues pour les Soxhlet. On aurait pu tout aussi bien enfermer les morceaux de bois de campêche dans un fin voile de rideaux. Le solvant utilisé était de l'alcool éthylique.

Le principe du Soxhlet est simple (voir photo ci-contre à droite) : tandis que le niveau monte dans la partie principale, il monte également dans le petit tube latéral. Lorsqu'il arrive au niveau du coude de ce tube latéral, un phénomène de siphon vide complètement le tube principal. Un nouveau cycle de chauffe peut alors commencer car le solvant retombe ainsi dans le flacon du bas.

Après plusieurs cycles de chauffe, la substance contenue dans le réservoir du Soxhlet est épuisée. On stoppe alors l'opération et on fait s'évaporer le contenu de l'erlenmeyer. La substance rouge qui se dépose est alors recueillie par l'éther et purifiée deux ou trois fois semblablement en laissant s'évaporer à chaque fois tout l'éther.



Soxhlet

## 13.2. LES ESSENCES

De nombreuses écoles présentent désormais une expérience montrant comment on peut récolter une essence en partant d'une distillation de clous de girofle dans l'eau. L'opération est longue et d'un intérêt visuel maigre pour un résultat peu extraordinaire. Je pense qu'il est préférable de lui en substituer une autre que voici :

- Dans un mortier, on écrase une bonne quantité de graines de moutarde noire. Puis on ajoute de l'eau et on laisse reposer quelques heures. Sous l'action d'un ferment, diverses réactions chimiques se produisent. On place ensuite ces graines et l'eau dans un ballon et on distille en utilisant une colonne de Vigreux. On recueille ainsi une essence jaunâtre à odeur forte, le sulfocynate d'allyle qui peut produire des cloches sur la peau.

## 13.3. DISTILLATIONS SIMPLES

Les distillations simples n'ont généralement pas d'autre but que de purifier un produit, soit en l'extrayant par rapport à un autre, soit en le concentrant.

Une distillation simple, démonstrative et sans aucun danger, consiste à distiller du vinaigre. On prend une masse assez importante de vinaigre (par exemple 750 ml) et on chauffe à feu bien fort en raccordant le réfrigérant au plus près du ballon. On recueillera d'abord un acide acétique relativement concentré puis, peu à peu, un acide de moins en moins concentré.

Une autre distillation démonstrative mais nettement plus dangereuses, consiste à obtenir un acide nitrique fumant au départ d'acide nitrique concentré. L'opération a été expliquée au chapitre 4.

## 13.4. MELANGES AVEC ALCOOLS

- En refroidissant bien, on mélange 5 parts d'alcool éthylique avec 9 parts de  $H_2SO_4$ . Par exemple 150ml d'alcool avec 270 ml de  $H_2SO_4$ . On place ce mélange dans un ballon à trois cols ou muni d'une allonge triple. Par le col central ou la branche centrale de l'allonge, on plonge un thermomètre jusque dans le liquide. Sur un autre col ou une autre branche de l'allonge, on place un entonnoir à robinet contenant de l'alcool. Le troisième col ou la troisième branche de l'allonge mène à un réfrigérant au bout duquel est fixé une allonge coudée avec prise d'air et un petit flacon récepteur. On monte la température. Le mélange commence à jaunir, puis brunir. Des vapeurs blanches se dégagent puis de l'éther et de l'alcool (dès  $120^\circ$ ). Lorsque la température augmente au-dessus de  $140^\circ$ , on ajoute de l'alcool, lequel s'épuise alors que  $H_2SO_4$  demeure constant. On recueille un mélange d'éther et d'alcool. Mélangé à de l'eau, ce mélange forme alors deux couches, l'éther n'étant pas soluble.

Attention : les vapeurs d'éther sont très explosives et il faut donc veiller scrupuleusement à l'étanchéité de l'ensemble de l'appareil et à l'absence de flamme.

### UNE ALLONGE TRES UTILE...

L'allonge qui termine le réfrigérant et plonge dans le flacon récepteur est celle qui est classiquement utilisée pour les distillations sous vide ou à pression réduite. Elle permet d'évacuer toute vapeur toxique ou explosive vers l'extérieur au moyen d'un tuyau et mérite d'être utilisée comme telle lors de toutes les distillations ou même lors d'autres opérations au cours desquelles un liquide est recueilli dans un flacon receveur en même temps que des gaz s'échappent.

- Dans un ballon d'un litre, on mélange 39 gr de  $MnO_2$ , 39 gr de  $H_2SO_4$  conc. et 26 gr  $H_2O$ . On surmonte le ballon d'un tube-allonge portant à son sommet une ampoule contenant 26 gr d'alcool éthylique absolu. Le coude latéral de l'allonge se rend vers un réfrigérant bien refroidi. On verse un peu d'alcool dans le ballon et on chauffe doucement. Une ébullition modérée par des cailloux en pierre ponce commence à se manifester. On continue à chauffer modérément en versant alors tout l'alcool. A la distillation il passe de l'acétal (impur) reconnaissable à son odeur fort agréable.

- On réalise un mélange d'acide acétique et d'alcool amylique (moitié/moitié) puis on y ajoute un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On distille. La réaction est assez tumultueuse. Le liquide, de clair, devient rouge puis très foncé. Il distille de l'essence synthétique de poire.

- Dans un ballon de 250 ml à deux cols, on place 60 gr de bromure de sodium. On surmonte un col d'une colonne de Vigreux suivie d'un réfrigérant et sur l'autre col on place un entonnoir à robinet contenant un mélange de 25gr d'alcool éthylique avec 50 gr de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce mélange a été réalisé au préalable dans de la glace et avec lenteur. On lance l'opération en laissant s'écouler tout le contenu de l'entonnoir puis on commence à chauffer. Le contenu du ballon devient orangé puis mousse mais de manière raisonnable. Enfin se dégage du bromure d'éthylène qui est recueilli.

- Au bain marie à  $60^\circ$ , on dissout de l'acide citrique dans de l'alcool méthylique. On refroidit et on y fait ensuite barboter  $\text{HCl}$  gazeux. On distille avec colonne Vigreux pour recueillir du citrate de méthyle. Parfois ce dernier apparaît déjà dans le liquide premier sous forme d'une masse liquide d'une réfringence différente.

- Dans un erlenmeyer de 500 ml on place un mélange fait à froid (bien refroidir !) de 100ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 100 ml d'alcool éthylique. On verse ensuite par-dessus 75ml d'acide formique et on distille. Il y a de forts soubresauts dans le liquide (y placer des fragments de pierre ponce) et il distille rapidement du formiate d'éthyle (attention : inflammable → se méfier des vapeurs et, donc, travailler en circuit fermé ou sans flamme). L'appareil est de préférence monté avec une colonne de Vigreux. Le formiate d'éthyle qui s'évapore en premier est recueilli jusqu'à ce que la température, stable jusque-là, monte vers un second palier.

- Dans un ballon, on mélange quantités égales d'alcool amylique et de  $\text{HCl}$  concentré sans que la totalité dépasse un tiers du volume du flacon. On chauffe progressivement car l'ébullition est tumultueuse. Le liquide devient jaune or puis il commence à distiller des vapeurs invisibles qui se condensent en un liquide légèrement sirupeux et jaunâtre composé d' $\text{HCl}$  et de chlorure d'amyle (chloropentane) à l'odeur parfaitement reconnaissable et suffocante. Ce produit émet de fortes vapeurs blanches quand il est mis en contact avec de l'eau.

### 13.5. MELANGES SANS ALCOOL

- Dans un ballon de 1L relié à un réfrigérant, on place deux ou trois cuillerées de  $\text{MnO}_2$  puis on verse un mélange de 125 ml d'acide lactique et 75ml de  $\text{HCl}$ . On chauffe petit à petit. L'ensemble se met à mousser fortement, puis la réaction s'apaise et le liquide devient plus clair. Il y a formation de chloral, nettement reconnaissable à l'odeur. Prévoir une bonne aération et l'évacuation des gaz.

- On monte un ensemble rodé bien étanche constitué d'un grand ballon surmonté d'une colonne de Vigreux, laquelle est suivie d'un réfrigérant et d'un petit flacon de récupération. Une allonge avec prise d'évacuation des gaz est prévue sur le flacon de récupération du liquide. On place dans le ballon un mélange d'amidon (ou de sucre), de  $\text{MnO}_2$  et enfin de  $\text{HCl}$  dilué (+/- 25%), ce dernier pouvant être versé au début de l'expérience par un entonnoir à robinet fixé sur un col latéral du ballon à double col ou sur une allonge double fixée au col du ballon. On chauffe lentement. Il y a d'abord un fort dégagement de chlore qui est évacué par un tuyau fixé à l'allonge prédécrite. L'ensemble mousse beaucoup d'où l'utilité d'utiliser un grand ballon avec peu de produits dans celui-ci. Lorsque le dégagement de chlore ralentit et que l'ensemble s'échauffe, il passe du chloral dans le réfrigérant, reconnaissable à son odeur particulière après que l'on a laissé le produit dégager quelques minutes, en plein air, le surplus de  $\text{Cl}_2$  qu'il contenait encore.

- Dans un ballon d'1L, mélanger 1 part d'amidon ou de sucre, avec 4 parts de  $\text{MnO}_2$  et 4 parts d'eau. On peut travailler avec des parts de 10 gr. Chauffer à  $40^\circ$  puis y faire couler lentement  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La température va fortement grimper et l'ensemble moussera beaucoup. Peu à peu divers produits vont distiller dont l'acide formique. Chauffer légèrement si nécessaire quand tout  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s'est écoulé de l'ampoule supérieure. D'autres auteurs conseillent de mélanger d'emblée plus ou moins 1 part d'amidon, 4 parts de  $\text{MnO}_2$  et 3 parts de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étendu de son volume d'eau puis de chauffer progressivement. Cela revient au même que précédemment sauf que dans le premier cas le mélange de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  fait grimper automatiquement la température. Compte tenu du grand dégagement de gaz, il est important dans les deux cas de prévoir un flacon de type ballon dont le volume est largement supérieur à celui de la totalité des substances qui s'y trouveront.



- Dans un ballon de 2L muni de deux cols rodés ou d'un col rodé surmonté d'une allonge double, on verse un mélange de 150 ml d'eau et 37 gr de bichromate de K (tout le bichromate ne se dissoudra pas). A part, mélanger, en refroidissant énergiquement, 38 gr d'alcool éthylique à 90° et 50 gr de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Laisser reposer ce mélange puis le verser dans un entonnoir cylindrique à robinet qui sera fixé sur un des cols du ballon ou de l'allonge par leurs rodages réciproques. Sur l'autre col ou l'autre branche de l'allonge, on fixe une allonge coudée qui conduit à un réfrigérant énergiquement refroidi. On fait s'écouler tout le contenu de l'entonnoir dans le ballon en une seule fois mais pas trop vite. Si la température ne monte pas rapidement, chauffer très brièvement. Attention ! La réaction s'emballe généralement et c'est pourquoi il faut travailler dans un grand ballon. Il distille de l'aldéhyde acétique à odeur suffocante.

- Dans un ballon, on place de l'acétate de sodium. On relie ce ballon à un réfrigérant et un petit flacon de réception. On fait couler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré dans le ballon et on chauffe. C'est de l'acide acétique qui distille.

- Dans un ballon à distiller, on place un mélange à parts égales d'acide oxalique et de glycérine. On fait chauffer. A 75° il se dégage du  $\text{CO}_2$ . A 90° de l'acide formique commence à distiller. Quand il ne se dégage plus de  $\text{CO}_2$ , on peut ajouter de l'acide oxalique. A la sortie du réfrigérant, donnant dans le flacon récepteur, on a eu soin de placer l'allonge prévue théoriquement pour travailler sous vide. C'est par sa sortie prévue pour être raccordée à la trompe à vide qu'on recueille le gaz qui se dégage et qu'on le conduit dans de l'eau de chaux qui se trouble.

- Dans un petit ballon de 100ml on introduit 5gr d'acide salicylique et 7 ml d'anhydride acétique. On place ce ballon dans un bain marie maintenu entre 60 et 70° pendant une bonne demi-heure. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant droit à air ou à eau (dans ce cas en fonctionnement discontinu). On voit, sur la paroi du ballon, se former peu à peu des gouttes huileuses. On ajoute ensuite 60ml d'eau et on filtre. Placé dans l'eau glacée, le liquide laisse déposer des cristaux fins d'aspirine (acide acétylsalicylique).

### 13.6. PREPARATION DU CHLORURE DE CHROMYLE ET SES REACTIONS

Le chlorure de chromyle est un composé minéral liquide, fumant à l'air, et qui se prépare un peu à la manière d'une distillation classique, raison pour laquelle il figure dans le présent chapitre.

- Dans un creuset, on chauffe 10 parts de NaCl avec 15 à 17 parts de bichromate de K qui ont été préalablement broyées et mélangées intimement dans un pilon de porcelaine. Il faut chauffer jusqu'à ce que le mélange fonde. Attention aux crépitements préalables qui projettent de fines particules chaudes. Pour éviter cet inconvénient, on peut couvrir le creuset d'une toile métallique. Lorsque le mélange s'est liquéfié, on chauffe encore un instant puis on laisse refroidir. On a ainsi obtenu du sesquioxyde de chrome anhydre. La substance, qui forme une masse compacte, est brisée en gros morceaux au pilon. Il est utile d'en conserver toujours une certaine quantité disponible en cas de nécessité. La conservation ne pose aucun problème. Les morceaux ainsi obtenus sont introduits dans un ballon rodé relié à un réfrigérant auquel est raccordé un flacon récepteur surmonté d'une allonge dotée d'une prise pour évacuation des gaz. Tout l'appareil doit être bien sec et en verre avec joints de téflon, aucune jonction ou bouchon en caoutchouc ou en silicone ne devant être utilisée. Dans le ballon, on fait s'écouler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré en excès par rapport aux morceaux (Donc 30 parts). On chauffe légèrement. Le chlorure de chromyle rouge foncé, presque noir, très semblable à du brome liquide, distille et est recueilli à l'abri de l'air au contact duquel il fume énormément. Le flacon est fermé, au final, par un bouchon en verre rodé+ téflon.

- Au contact de l'eau, le chlorure de chromyle se décompose en un mélange d'acide chromique et d'acide chlorhydrique. Si on continue d'ajouter de l'eau, il y a apparition d'une teinte bleue, l'acide chromique devenant perchromique. Mais si on y fait barboter du  $\text{SO}_2$  → vert/violet car formation de sulfate de chrome.

- Si on verse le chlorure de chromyle dans de l'ammoniaque, la coloration devient jaune-or par formation d'un chromate d'ammonium.

- Dans des coupelles, on place soit un peu de soufre, soit un peu d'alcool, soit un peu d'une solution de sulfure d'ammonium, soit deux ou trois gouttes de mercure. Dans chacune de ces coupelles, on laisse tomber une ou deux gouttes de chlorure de chromyle récemment préparé → fortes réactions avec fumées colorées. Prudence et ne pas respirer !

## 14. CHAUFFAGE DE SOLIDES

### 14.1. METAUX ET NON METAUX

#### **Fer, Zinc :**

- Dans une grosse éprouvette, on fait chauffer un mélange de poudre de fer et de chlorure d'ammonium. On voit se dégager des vapeurs blanches et on sent une odeur d'ammoniaque en même temps que se dépose une fine couche jaune sur la partie froide de l'éprouvette. On cesse de chauffer et on dilue le tout dans l'eau puis on ajoute une solution de NaOH. Un précipité d'hydroxyde de fer vert se forme parce qu'il y avait eu formation préalable de chlorure ferreux.

- Dans une éprouvette relativement étroite, on chauffe un mélange homogène de poudre de zinc, de poudre de fer et quelques pastilles de KOH. Il se dégage de l'hydrogène que l'on peut enflammer.

- Dans un creuset, on place un mélange de 5gr de poudre de fer et 10 gr de nitrate de potassium. On chauffe fortement et il y a liquéfaction. Versé dans de l'eau, le liquide devient rouge. C'est du ferrate de potassium. Parfois l'eau se teinte d'abord en vert puis ensuite seulement elle devient rouge. Dans l'eau, le ferrate de K ne se maintient pas. Il se décompose rapidement en hydroxyde ferrique.

- Dans un creuset, on chauffe un peu de nitrate de potassium jusqu'à début de fonte (attention car explosion possible si on dépasse cette température). On y projette alors du zinc en poudre → le nitrate étant très comburant, le zinc s'enflamme et produit d'abondantes fumées blanches.

#### **Magnésium :**

- On commence par préparer un précipité de phosphate de calcium en mélangeant par exemple des solutions de phosphate d'ammonium et de chlorure de calcium. On sèche rapidement ce précipité et on le mélange à de la fine limaille de magnésium. On place le tout dans un creuset et on chauffe. On observe l'apparition de lueurs rouges dans la masse. Il se forme du phosphure de magnésium. Après refroidissement, on remplit le creuset d'eau à l'aide d'une pissette. On observe l'apparition de bulles et l'odeur d'ail caractéristique du phosphure d'hydrogène.

#### **Soufre :**

- On mélange Cu en poudre et S en fleur dans les mêmes proportions mais avec un peu plus de soufre. On place sur une nacelle de porcelaine. On chauffe une extrémité. Une flamme se produit et se communique à l'ensemble qui devient noir et compact → CuS (Déjà signalé précédemment)

- Dans un creuset, on fait fondre du soufre puis on y laisse tomber un peu de mercure. La couleur passe du rouge au noir et il se forme un sulfure de mercure. Ce dernier, chauffé dans une éprouvette, laisse un miroir de mercure, l'excès de soufre se dégaseant.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du nitrate de potassium. Lorsqu'il est fondu, on y fait tomber un peu de soufre, si possible sous forme d'une petite boule. Le soufre brûle avec une flamme blanche très brillante, un peu comme l'éclair du magnésium. On dissout ensuite dans  $H_2O$  et on constate par  $BaCl_2$  qu'il s'est formé du sulfate.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du chlorate de potassium en petite quantité auquel on a ajouté du  $MnO_2$ . La fusion se produit assez rapidement. On y laisse alors tomber un petit morceau de soufre. Il brûle avec une flamme violacée due au potassium.

- Dans une éprouvette, on fait chauffer de la paraffine et du soufre en fleur. Dans un premier temps on obtient deux liquide séparés, l'un transparent qui surnage et l'autre, jaune, au fond. Puis le liquide jaune devient plus foncé et, enfin, noir, tandis qu'une odeur de  $H_2S$  se répand. L'éprouvette est perdue.

### **Phosphore :**

- Dans une petite coupelle en porcelaine, on fait fondre un peu de nitrate d'ammonium puis on y jette un petit fragment de phosphore -> lumière vive et formation d'acide phosphorique.

- Dans une coupelle en porcelaine, on fait chauffer de petits fragments ou de la poudre de chaux vive. Lorsque la substance est rouge, on projette dessus, avec précaution, du phosphore jaune ou du phosphore rouge (le jaune donne généralement un meilleur résultat). On observe une flamme et de forte fumées blanches (ne pas les respirer !). Lorsque la coupelle est refroidie, on a soin de noyer la substance sous une faible couche d'eau. On observe alors le dégagement de bulles qui, en crevant à l'air libre, forment de petits nuages blancs. Elles sont causées par du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable à l'air. L'expérience marche moins bien avec un mélange de phosphore rouge et de chaux éteinte qu'on fait chauffer. Dans ce cas, il se produit moins de phosphure, le phosphore s'échappant déjà en grande partie avant que la chaux soit portée à une température suffisante.

- Dans un petit creuset, on fait fondre du plomb. On y laisse tomber un petit morceau de phosphore. Il y a formation du phosphure de plomb.

- Dans un tube de silice, on place du phosphore rouge et, tout à côté, du magnésium. On fait passer du  $CO_2$  dans le tube et, quand ce dernier en est rempli, on continue tout en chauffant à  $700^\circ$ . A l'extrémité du tube apparaît une flamme et beaucoup de fumée. Il y a formation d'un phosphure de magnésium.

### **Autres :**

- Dans un creuset, on fait chauffer un peu de bismuth. Lorsqu'il est devenu liquide, on verse un peu de soufre. Immédiatement l'ensemble se transforme en sulfure de bismuth qu'on peut ensuite faire réagir avec  $HCl$  pour produire  $H_2S$ .

- Dans un creuset, on fait chauffer 24gr d'étain, 12 gr de mercure, 14 gr de soufre et 12 gr de chlorure d'ammonium. On obtient ainsi l'or mussif, soit  $S_2Sn$  (sulfure stannique) avec dégagement de beaucoup de fumées bleues. On a souvent dit que des alchimistes avaient jadis abusé de la crédulité d'un bon nombre de personnes en réalisant cette expérience devant elles pour prouver en apparence leur savoir-faire. J'émet des doutes à ce sujet car il faut quand même pas mal d'imagination pour confondre l'or mussif avec de l'or véritable !

## **14.2. SUBSTANCES MINERALES DIVERSES**

### **Avec des sels de sodium, potassium, ammonium :**

- Dans un creuset, on fond 1 part de  $KI$  puis on y ajoute 1 part de chlorate de  $K$ . Cela devient spongieux. On dissout dans l'eau chaude -> iodate de  $K$  qui peut devenir jaunâtre si exposé à la lumière. Si on ajoute

une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , on libère la totalité d' $\text{I}_2$ .

- Dans un creuset, on fait fondre progressivement du nitrate de potassium. Dès qu'il est fondu, on saupoudre de C en poudre. Flammes et fumée. Même expérience, mais cette fois on laisse tomber un morceau de soufre → il s'enflamme + vapeurs.

- Dans un creuset, placer 1 part de chlorure d'ammonium + 4 parts de litharge et chauffer au rouge. Au refroidissement on obtient une substance jaune qui est l'ancien jaune de cassel des peintres. C'est un mélange, en proportions variables, d'oxyde et de chlorure de Pb.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe, à l'abri de l'air, du ferrocyanure de K. Il fond et devient noir. Continuer un bon moment à chauffer. Les constituants se séparent.  $\text{N}_2$  s'échappe, C et Fe forment la partie noire. Il reste du cyanure de K qu'on peut récupérer en le faisant dissoudre dans l'eau.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant cinq bonnes minutes un mélange intime de deux parts de sulfate de potassium avec 1 part de noir animal ou de charbon de bois réduit très fin. Les blocs noirs que l'on retirera sont composés de sulfure de potassium aisément identifiable par le gaz qu'ils dégagent lorsqu'ils sont placés dans HCl.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait chauffer du cyanure de sodium ou de potassium jusqu'à ce qu'il fonde. Lorsque le liquide est bien clair, on y verse de l'oxyde plomb en remuant avec une baguette de verre pendant moins d'une minute. Enfin, on fait s'écouler le liquide chaud sur une brique en un long ruban. On obtient ainsi un culot de plomb bien brillant qu'il suffira de plonger dans l'eau pour le débarrasser du sel qui l'entoure.

- Dans une longue éprouvette, on place un mélange intime de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium. On fait chauffer. Il se dégage de la vapeur d'eau ammoniacale (reconnaissable à son odeur) ainsi qu'un carbonate d'ammonium qui vient se condenser dans la partie froide de l'éprouvette.

#### **Avec des sels de magnésium :**

- Dans un creuset en porcelaine on chauffe  $\text{MgCl}_2$  hydraté. Il devient d'abord liquide, puis, peu à peu, la masse gonfle et devient blanche, solide et très légère. Il y a d'abord un dégagement de HCl puis la matière se transforme en MgOH et, enfin, MgO. On peut constater le dégagement de HCl en faisant chauffer la substance dans un tube en verre et en y faisant passer de l'air. A l'extrémité du tube un tournesol humide devient rouge. Ne pas prolonger l'expérience car risque d'abîmer le tube. Si on verse un peu d'eau sur MgO on obtient aussitôt MgOH très alcalin.

#### **Avec des sels de manganèse :**

- Chauffer du permanganate dans une éprouvette. Il se dégage de l' $\text{O}_2$  et il reste un résidu d'un mélange de manganate et d'oxyde de manganèse. On dilue dans l'eau et on filtre → coloration verte du manganate

- Dans un creuset en porcelaine, chauffer ensemble au rouge du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et du  $\text{MnO}_2$  préalablement bien mélangés ensemble.  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  s'échappent de manière visible. Lorsque cela a cessé ou diminué fortement, laisser refroidir puis diluer et filtrer. On observe, par réaction avec NaOH, que du chlorure de manganèse s'est formé.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe 2 parts de  $\text{MgCl}_2$  et 1 part de  $\text{MnO}_2$ . On sent un dégagement de chlore et il se forme du chlorure de manganèse décelable, en solution, par les précipités qu'il forme avec NaOH ou ferrocyanure.

- Dans un creuset en porcelaine, on chauffe doucement 20gr de  $\text{MnO}_2$  et 15gr de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en ayant soin de placer le couvercle pour éviter les éclaboussures. Quand le dégagement d' $\text{O}_2$  a cessé, on laisse refroidir, on dilue dans  $\text{H}_2\text{O}$  et on obtient, après filtration, un liquide rose de sulfate de manganèse. L'expérience peut être réalisée dans une solide éprouvette pyrex afin de mettre plus facilement en évidence le dégagement d' $\text{O}_2$  à l'aide d'un bâtonnet ne présentant plus qu'un point rouge d'ignition.

### **Avec des sels de chrome :**

- L'expérience suivante est un peu particulière car elle ne nécessite pas un chauffage extérieur. On place un petit tas de bichromate de potassium dans un creuset de porcelaine et on le mouille complètement d'alcool qu'on enflamme. Il se produit de l'oxyde de chrome noir.

- Dans un creuset, on chauffe 100 gr d'acide borique et 33 gr de bichromate de potassium. L'ensemble fond et forme peu à peu une sorte de pâte rouge vitreuse dans laquelle, lorsqu'on mélange avec un agitateur en verre, s'étirent des "fils". On laisse refroidir et mélange avec de l'eau. Le chromate de potassium jaune orange se dissout et il reste un hydroxyde de chrome vert insoluble appelé en peinture le vert Guignet.

- Faire fondre dans une éprouvette, avec précaution (lentement), +/- 1cm<sup>3</sup> de chlorate de potassium puis y laisser tomber du sesquioxyde de chrome vert. Aussitôt, il se forme un chromate jaune de potassium qui, versé dans une solution d'acétate de plomb, donnera le précipité jaune citron caractéristique.

### **Avec des sels d'arsenic :**

- Dans une longue éprouvette, on fait chauffer un peu d'orpiment (minerais de sulfure d'arsenic). Le soufre se dégage et va se condenser dans la partie haute de l'éprouvette tandis qu'il se forme un globule d'arsenic pur qu'il sera facile de détacher dès que l'éprouvette sera refroidie. C'est un moyen aisé de préparer l'arsenic métallique.

- Dans une longue éprouvette, on chauffe un mélange intime de charbon de bois finement pulvérisé et d'anhydride arsénieux. On observe, un peu plus haut que là où on a chauffé, la formation d'un anneau faisant miroir sur les parois de l'éprouvette. Il s'agit d'arsenic pur.

### **Avec des sels d'autres métaux :**

- On mélange intimement 30gr de litharge avec 4 ou 5gr de charbon finement pulvérisé et on chauffe au rouge dans un creuset couvert. Il se forme du plomb métallique tandis que s'échappent CO et CO<sub>2</sub>.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant dix minutes un mélange d'un peu d'oxyde de zinc avec 4 fois son poids de carbone pulvérulent. On obtient de petits globules de zinc.

- Dans un creuset, on place une petite quantité de chlorure de cobalt, la même quantité de soufre en fleur et le double de sucre en poudre. Bien mélanger les trois constituants puis chauffer. L'ensemble se met à fondre, vire au noir et se met à gonfler très fort. A la fin, il ne reste qu'un solide très léger comme une grosse meringue. Le creuset est généralement perdu.

- Triturer ensemble Hg (100 parts) + I<sub>2</sub> (60 parts) + alcool --> iodure mercurieux vert. Si on chauffe cette poudre dans une éprouvette, il y a transformation en iodure mercurique rouge et Hg.

- Faire passer un courant de H<sub>2</sub>S sur un creuset chauffé, ouvert à l'air libre, et contenant un mélange d'hydroxyde de Baryum + NaOH --> incandescence.

## **14.3. SUBSTANCES ORGANIQUES DIVERSES**

- Une éprouvette (qui sera sacrifiée) est disposée horizontalement ou très faiblement inclinée, puis remplie de petits bouts de bois. Par un bouchon en liège et un court tube en verre, on relie cette éprouvette à un petit ballon placé dans un mélange réfrigérant (glace + CaCl<sub>2</sub>). Le ballon comporte un tube de dégagement se terminant par un bec effilé. On chauffe l'éprouvette. Du goudron, des gaz et autres substances se dégagent. Elles seront recueillies dans le petit ballon tandis que le gaz pourra être enflammé à sa sortie du bec effilé. La même expérience peut être réalisée avec une houille grasse qui donnera généralement encore plus de gaz. Le petit ballon peut être aisément nettoyé à l'éther. Le nettoyage de l'éprouvette n'est pas rentable.

- Dans une éprouvette de 3 cm de diamètre qui sera sacrifiée, on place un mélange de 9 grammes de

chaux vive réduite en poudre, 6 gr de KOH réduite en poudre et 6 gr d'acétate de sodium en poudre. L'éprouvette est fermée d'un bouchon laissant passer un tube effilé. On chauffe la masse jusqu'à ce qu'une bonne partie fonde et réagisse avec le reste. Enfin, on enflamme le gaz  $\text{CH}_4$  qui s'échappe. Le KOH ronge l'éprouvette et c'est la raison pour laquelle elle est sacrifiée.

- Dans une grande éprouvette, mélanger du glucose et de l'anhydride phosphoreux. Chauffer légèrement. Il y a carbonisation instantanée (à rapprocher de la carbonisation du sucre ou d'un bout de bois plongés dans de l'acide sulfurique concentré).

- Dans une grande éprouvette, on chauffe lentement de l'urée. Celle-ci commence par se liquéfier puis, peu à peu, dégage son ammoniac. Le liquide, d'abord pâteux puis très liquide et transparent, va subitement devenir laiteux puis blanc, comme un lait de chaux. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une substance solide. On note, au bout de l'éprouvette, qu'il s'est reformé de l'urée, par combinaison de l'ammoniac et d'un peu d'acide cyanique. On laisse refroidir puis on verse peu à peu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. A l'aide d'une baguette en verre, on concasse le solide blanc dans l'acide puis on ajoute qq gouttes de  $\text{HNO}_3$  et on verse le tout dans de l'eau froide. Alors se dépose l'acide cyanurique. Il est plus facile de le préparer en faisant passer un courant de  $\text{Cl}_2$  sur de l'urée maintenue en fusion dans une large éprouvette ou un tube à boule.

- Dans une éprouvette, on chauffe du nitrate d'urée. Vers  $140^\circ$  il se dégage brusquement de l'azote, du  $\text{CO}_2$  et du NO pour laisser une substance cristalline acide.

- Dans un creuset, on place quelques morceaux de pierre d'alun. A mesure qu'on chauffe, le corps translucide devient blanc opaque en augmentant en volume au point, bien souvent, de sortir du creuset.

- Un morceau de pierre calcaire est porté et maintenu un certain temps au rouge dans la flamme d'un chalumeau. On le voit se craqueler et diminuer de volume. Plongé dans l'eau après refroidissement, ce corps blanc donne un lait alcalin de chaux.

- Dans une grande éprouvette, chauffer un mélange d'acide citrique en cristaux et de  $\text{MnO}_2$ . On fait passer les vapeurs qui se dégagent dans un tube refroidi puis dans un flacon contenant de l'eau de baryte. L'eau de baryte se colore rapidement en blanc. Quant au liquide récupéré dans le tube refroidi, c'est de l'acide acétique. D'autres substance se dégagent également car il y a une odeur de bois brûlé. Dans l'éprouvette on peut retrouver deux acides pyrogénés : l'acide citraconique et l'acide itaconique.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange de bicarbonate de sodium et d'aspirine. Fortes vapeurs blanches et noircissement du solide.

## 15. ELECTROLYSES

Les électrolyses, diront certains, sont parmi les expériences les plus simples à réaliser car elles demandent peu de matériel. C'est à la fois vrai et faux. En effet, beaucoup d'électrolyses réclament des électrodes horriblement coûteuses qui ne peuvent se trouver que chez des équipementiers spécialisés. Toutes les électrolyses se basant sur les mêmes principes, je n'en signalerai que deux différentes...

On utilisera pour cela un simple vase type béccher ou un tube en U. La source d'alimentation pourra être une batterie ou un appareil fournissant un courant continu réglable tel qu'on en trouve dans les laboratoires d'électronique.

### Exemple 1 :

Borne + : un fil de cuivre torsadé

Borne - : une lame d'acier inox

Liquide : eau dans laquelle on aura mis du bicarbonate de Na

Au passage du courant électrique, la lame inox se recouvrira de cuivre et, en même temps qu'un fort dégagement de gaz aux deux bornes, on notera que le liquide se teindra en bleu et que du carbonate de Cu se déposera sur l'électrode de cuivre.

### Exemple 2 :

Même dispositif, mais l'eau bicarbonatée est remplacée par de l'eau vinaigrée. Résultat : le dégagement gazeux est moins important mais le dépôt de cuivre subsiste. Le fil de cuivre perd complètement son brillant mais reste net.

## 16. DEUX EXPERIENCES DE PHYSIQUE

La chimie et la physique sont deux sciences qui se complètent souvent car les réalisations expérimentales de la première s'appuient souvent sur des notions élémentaires de la seconde (notions de pression, de vase communicants etc.)

Voici, à ce propos, deux expériences qui me semblent incontournables...

- On prend un tube fin de +/- 80 cm de long et on le remplit de mercure. Ensuite, on le retourne sur une petite cuve à mercure. Le mercure descend dans le tube, jusqu'à une hauteur qui, par rapport à la surface du liquide mercuriel dans la cuve, correspond exactement (en millimètres) à celle de la pression atmosphérique.

- Dans un ballon de 1L on place +/- 400 ml d'eau qu'on fait bouillir. On cesse de chauffer et on attend que l'ébullition se calme puis on ferme par un bouchon en caoutchouc. Ensuite, on retourne le ballon à l'envers. Plus rien ne se passe. On place le ballon sous un peu d'eau froide -> l'ébullition reprend un moment puis cesse à nouveau. On fait à nouveau couler de l'eau froide et, à nouveau, l'ébullition reprend. Et ainsi de suite, un bon nombre de fois. Il s'agit là d'un moyen simple de montrer que la température d'ébullition est en rapport avec la pression atmosphérique.



## 17. QUELQUES ASTUCES UTILES

### **Pour nettoyer un flacon contenant du soufre attaché aux parois**

Y verser une solution de sulfure d'ammonium qui, en se transformant en polysulfure, rendra au flacon sa limpidité première. Selon l'épaisseur de soufre présente, l'action peut être instantanée ou prendre quelques jours. On peut également utiliser de l'aniline chaude, mais c'est un procédé plus coûteux.

### **Pour nettoyer un verre noirci par des matières charbonneuses**

- le chauffer avec  $\text{MnO}_2$

### **Pour nettoyer un flacon ayant contenu longtemps du sulfate de cuivre**

- A la longue, la solution de sulfate de cuivre laisse déposer sur les parois du flacon en verre un peu de cuivre qui rend le verre terne et brun-verdâtre. Il suffit, pour récupérer le flacon dans son état originel, d'y verser de l'acide nitrique et de l'y laisser un jour ou deux.

### **Fragments de phosphore attachés aux parois en verre d'un flacon**

Il arrive qu'au cours d'expériences avec du phosphore enflammé, des "taches" d'un jaune orange maculent les parois en verre du flacon. On peut les enlever au moyen d'acide nitrique dilué.

### **Pour récupérer un bijou en or taché par le mercure**

- Il arrive, lors d'expériences avec le mercure, qu'une gouttelette de mercure touche une bague ou un bracelet en or que l'expérimentateur avait oublié de retirer. On a souvent dit que le bijou s'en trouvait irrémédiablement altéré. Pas du tout ! Il suffit de le placer dans l'acide nitrique étendu pendant quelques heures et de le polir ensuite avec une peau de chamois.

### **Taches de permanganate de potassium**

Le plus minuscule grain de permanganate peut tacher la paillasse ou l'évier pour peu que ces derniers soient humides. Elles peuvent être nettoyées aisément à l'eau oxygénée ou au bisulfite de sodium.

## 18. TABLEAU DE PRES DE 120 EXPERIENCES ANALYTIQUES

Aujourd'hui, les laboratoires professionnels sont équipés de réactifs spécifiques complexes et de machines qui permettent d'identifier rapidement certaines substances ou même chacun des composants de mélanges de diverses substances. Il n'en a cependant pas toujours été ainsi. Jadis, les analyses chimiques recouraient à de nombreuses manipulations dont il est intéressant de connaître les principes de base.

Afin d'identifier des sels minéraux, par exemple, les chimistes les faisaient réagir en solution avec des réactifs susceptibles de provoquer des précipités ou des changements de coloration du liquide. Ainsi, par exemple, l'apparence des précipités et leurs couleurs permettaient, par recoupements successifs, de déterminer quel était le métal.

A la page suivante, le lecteur trouvera un tableau résumant succinctement les différents types de précipités ou de changements de coloration qu'on peut obtenir en faisant réagir à froid des solutions de réactifs simples sur diverses solutions salines. Il y a là près de 120 expériences à réaliser aisément à l'aide de produits assez courants. Le chimiste amateur y trouvera de quoi satisfaire son enthousiasme, tandis que le pédagogue verra là l'occasion de réaliser une belle leçon à laquelle il pourra convier différents groupes d'élèves expérimentateurs.

Au préalable, il faut néanmoins préciser diverses choses...

L'apparence des précipités et leur coloration varie souvent légèrement en fonction des concentrations des solutions utilisées mais aussi du PH des solutions. Les chimistes recommandent souvent d'effectuer certaines de ces expériences en milieux acidulés ou alcalinisés afin qu'elles produisent des effets plus prononcés. C'est une précaution dont on peut cependant se passer la plupart du temps à un niveau basique. Il faut cependant tenir compte de quelques particularités incontournables. Par exemple, le chlorure d'étain ne peut être mis en solution que dans de l'eau acidulée par HCl et, en conséquence, la réaction avec un carbonate alcalin produit surtout du  $\text{CO}_2$  au départ. Dans ce cas, il faut donc travailler avec une solution très concentrée de carbonate, voire même à l'aide du sel non dilué mélangé directement dans la solution de chlorure d'étain.

D'autre part, certains sels à l'état neutre ne sont pas toujours aisés à obtenir ou à diluer dans l'eau. On peut alors user de subterfuges pratiques. Par exemple, pour obtenir un sel d'aluminium, on peut utiliser une solution d'alun dont le composé potassique n'interfère pas dans les réactions proposées ici.

Enfin, il faut tenir compte de la qualité même des réactifs. Par exemple, un sulfure alcalin peut contenir des quantités notables de polysulfures, ce qui peut produire des précipités légèrement différents.

Ci-dessous sont signalés les précipités colorés ou changements de coloration obtenus en mélangeant à froid des solutions de sels métalliques courants avec des réactifs tels qu'une solution de NaOH, d'ammoniaque, de ferrocyanure de potassium, de thiocyanate de sodium, de sulfure de sodium ou d'un carbonate alcalin. Une dernière colonne est prévue pour des réactions diverses ou spécifiques. Les sels peu fréquents ou ne donnant que de rares précipités avec ces réactifs (comme les sels alcalins, par exemple) n'ont pas été repris. Les réactions incertaines ou nulles sont signalées en gris.

	sol. NaOH	sol. NH <sub>4</sub> OH	ferrocyanure de K	thiocyanate (sulfocyanure) de Na	sulfure sodium	carbonate alc.	divers
Aluminium III	blanc soluble dans excès	blanc insoluble dans excès		blanc	blanc	blanc	avec phosphate de sodium : précipité blanc
Argent I	brun clair ou olive		blanc	blanc	noir	blanc cassé	blanc avec HCl ou chlorure alcalin puis devenant mauve à la lumière rouge pourpre avec chromate de potassium
Baryum II	blanc non immédiat			blanc		blanc	blanc avec acide sulfurique dilué
Cadmium II	blanc		blanc jaunâtre	blanc	jaune	blanc	avec phosphate alcalin : blanc
Cobalt II	bleu passant au vert à l'air et rose à ébull.	bleu-vert soluble dans excès	vert	brun	noir	rose à rouge ou violet	
Cuivre(rique) II	bleu clair	bleu nuit soluble dans excès	rouge-brun	noir	noir	bleu clair	avec acide tannique : la coloration vire au bleu/noir
Etain II	blanc soluble dans excès de NaOH	blanc insoluble dans excès	blanc		brun chocolat	blanc	gris (Hg) avec chlorure mercurique une feuille de zinc s'y recouvre d'aiguilles de Sn
Fer(reux) II	blanc puis jaune-rouge à l'air	blanc verdâtre devenant rouge	blanc-vert devenant bleu	coloration brune	noir	blanc jaunâtre	avec ferricyanure de potassium : précipité bleu
Fer(rique) III	rouge brique	rouge brique	bleu	coloration rouge sang	noir	rouge brique	précipité de S avec H <sub>2</sub> S et précipité noir avec acide tannique
Magnésium	blanc	blanc				blanc	blanc avec phosphate d'ammonium
Manganèse II	blanc rosé puis brun à l'air ou avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	blanc rosé puis brun à l'air	blanc	blanchâtre	blanc-rose	blanc	blanc avec oxalate de Potassium blanc colloïdal avec acide tannique
Mercure(ux) I	noir	noir	blanc gélatineux		noir	noir	blanc avec HCl ou chlorure alcalin vert avec KI et rouge avec chromate de Potassium
Mercur(ique) II	jaune	blanc	blanc		noir	brun	rouge avec KI et soluble dans excès
Nickel II	vert-pomme soluble dans NH <sub>4</sub> OH	bleu	blanc-jaune ou blanc-vert	blanc se formant lentement	noir	vert clair	avec acide tannique : blanc floconneux
Plomb II	blanc	blanc	blanc	blanc	noir	blanc	blanc avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , un sulfate ou un chlorure et jaune avec bichromate de K ou KI
Zinc II	blanc	blanc	blanc	blanc colloïdal	blanc	blanc	

## CONCLUSION

Nous voici arrivés à la fin de ce petit guide. Il aurait pu être plus long et contenir une multitude d'autres expériences ; mais il aurait pu être également plus court. Trouver la juste mesure est parfois difficile et il est impossible de contenter tout le monde.

J'espère simplement que les pages qui précèdent pourront être d'une quelconque utilité à des enseignants ou des amateurs passionnés.

Encore une fois j'insiste sur un point capital : la chimie requiert, pour être pratiquée sans (trop de) danger, des connaissances théoriques de base nombreuses qui n'ont rien de "basique" et un savoir-faire qui ne s'acquiert qu'au fil des expériences. La sagesse recommande donc de commencer par faire des expériences simples ne nécessitant qu'un matériel peu complexe et des produits peu dangereux pour, peu à peu, passer à des expériences plus complexes. Internet, et plus particulièrement YouTube regorgent d'explications fournies par des amateurs n'ayant parfois que leur bonne-foi et leur ignorance pour justifier les sottises qu'ils disent ou montrent. Ici on verra un jeune homme expliquer comment fabriquer de l'acide nitrique à froid, là un autre utiliser une bouteille d'eau minérale pour contenir de l'azote liquide, là encore un autre bricoler un extracteur d'essences végétales avec un vieux tuyau métallique et un réfrigérant constitué d'un tuyau en PVC... Autant de choses déraisonnables qu'il faut se garder d'imiter.

Au final, j'espère avoir encouragé quelques vocations et découragé quelques amateurs qui, sans moi, se seraient peut-être gravement blessés...



